

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Pierre AMIGUES

Licencié es-Sciences

Ingénieur-Chimiste E.N.S.E.E.G.

Assistant à la Faculté des Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE CATALYSÉE PAR L'OXYDE DE ZINC.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 octobre 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. TEICHER

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0006

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Pierre AMIGUES

Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste E.N.S.E.E.G.
Assistant à la Faculté des Sciences



Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE CATALYSÉE PAR L'OXYDE DE ZINC.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 octobre 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. TEICHNER

} Examineurs

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologie
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire

COHEN-ADAD
DAVID Louis
CHANEL
MAURY
DEPRAZ
GAUTHIER Jean

Chimie
Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes Mathématiques de la Physique
Physique nucléaire
Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organiques
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P R E T T R E

Membre correspondant de l'Insitut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A mon père

A ma mère

A tous ceux qui me sont chers

en témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance

AVANT-PROPOS

=====

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses laboratoires.

Nous sommes heureux d'exprimer nos très vifs et très sincères remerciements à Monsieur le Professeur TEICHNER pour l'aide efficace qu'il nous a toujours apportée. Il nous a judicieusement orienté et guidé dans nos travaux et a pris une part importante dans l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur C. EYRAUD pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury de thèse.

Nous sommes heureux, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire dont le concours a souvent été précieux et qui ont su créer un climat d'amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

=====

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
Techniques expérimentales et matières premières.....	5
I - Appareillage.....	5
II - Matières premières.....	8
CHAPITRE II	
Influence de la chimisorption de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique sur la conductivité électrique de ZnO..	11
I - Préparation des échantillons.....	11
II - Chimisorption de l'oxygène.....	16
III - Chimisorption de l'oxyde de carbone.....	34
IV - Chimisorption du gaz carbonique.....	40
CHAPITRE III	
Intéraction des gaz.....	41
I - Influence de l'oxyde de carbone sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par l'oxygène.....	42
II - Influence du gaz carbonique sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par l'oxygène.....	47
III - Influence de l'oxygène sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par le gaz carbonique.....	53
IV - Influence de la pression de CO ₂ sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par l'oxygène	57
V - Influence de l'oxyde de carbone sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par le gaz carbonique..	62
VI - Conclusions.....	62
CHAPITRE IV	
Réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.....	65
I - Généralités.....	65
II - Etude cinétique de la réaction.....	67
III - Résultats expérimentaux.....	69
IV - Interprétation des résultats.....	109
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....	123
BIBLIOGRAPHIE.....	127

INTRODUCTION

Le choix d'un catalyseur actif et sélectif dans une réaction donnée constitue le problème essentiel de la catalyse hétérogène. L'importance pratique et économique d'un tel problème est évidente car la plus grande partie de la production chimique moderne repose sur des procédés catalytiques. Cependant il ne peut recevoir la solution la plus appropriée tant que le mécanisme élémentaire de l'action catalytique n'a pas été élucidé.

Il est apparu depuis fort longtemps que les phénomènes de catalyse hétérogène sont étroitement liés aux phénomènes d'adsorption des gaz par le solide (1, 2).

Les difficultés rencontrées dans l'étude des mécanismes réactionnels peuvent être nombreuses, car certaines étapes de la réaction se produisent en phase adsorbée et il est alors difficile d'isoler les espèces intermédiaires.

Le concept de l'hétérogénéité de la surface catalytique qui est dû à H.S. TAYLOR (2, 3, 4), a paru dans un certain nombre de cas offrir une explication simple des faits expérimentaux recueillis lors de l'adsorption ou de la catalyse. La fraction active de la surface catalytique totale serait constituée par des sites ou centres actifs.

D'après la théorie du facteur géométrique (1, 5), vérifiée seulement dans quelques cas, ces centres ou sites sont répartis à la surface du solide suivant les noeuds de son réseau cristallin.

De nombreuses observations faites au cours des dernières années, montrent que les phénomènes électroniques qui conditionnent les propriétés électriques, optiques et magnétiques des solides, sont liés également à leurs propriétés catalytiques (6, 7, 8, 9).

L'étape consistant en un transfert électronique entre les partenaires de la réaction et le solide, se produisant au cours des processus d'adsorption et de catalyse, est considéré depuis fort longtemps (10, 11) comme essentielle dans l'acte catalytique.

L'objectif de la théorie électronique de la catalyse, élaborée dans de nombreux travaux (12, 13, 14), est de mettre en évidence le rôle d'un mécanisme électronique au cours des processus élémentaires de catalyse hétérogène.

Un certain parallélisme peut exister entre les propriétés électroniques et catalytiques des semi-conducteurs, et en particulier entre les variations de la conductivité et les changements de l'activité catalytique. La conductivité électrique est déterminée par la concentration dans le semi-conducteur des électrons et des trous quasi libres. Lorsque ceux-ci participent également au phénomène d'adsorption ou de désorption des partenaires de la réaction, ils peuvent déterminer la vitesse de cette dernière si l'étape la plus lente est celle où interviennent ces porteurs de charges.

L'étude des corrélations entre la conductivité et l'activité catalytique a été envisagée par divers auteurs de différentes manières.

Dans certains travaux, cette corrélation est celle existant entre deux caractéristiques d'un même échantillon, par exemple sa conductivité initiale σ_0 , et la constante de vitesse de la réaction. La valeur de σ_0 est modifiée à l'aide d'additifs ou "dopes" créant dans le réseau du solide des défauts de divers types (15, 16).

Dans une série d'essais d'un principe différent, d'autres auteurs ont cherché à mesurer les propriétés électriques d'un catalyseur semi-conducteur au cours même de la réaction.

Au premier groupe de travaux, appartiennent ceux de KEIER (17) sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'échantillons de ZnO contenant des proportions variables de "dopes". L'introduction de l'ion Li^+ dans le réseau de ZnO conduit à une diminution de la conductivité, tandis que celle de l'ion Ga^{+++} la fait augmenter. Dans le premier cas la vitesse de la réaction est abaissée, elle est au contraire augmentée dans le second.

Au deuxième groupe de travaux se rattachent ceux de BORESKOV et MATVEIEV (18) sur la décomposition de l'alcool méthylique en présence de ZnO. L'accroissement de la conductivité au cours de la réaction est accompagnée d'une forte augmentation de l'activité catalytique. La réduction de l'oxyde de zinc sous l'influence des vapeurs d'alcool méthylique est responsable de ces deux phénomènes, le ZnO non stoechiométrique à excès de zinc étant cer-

tainement le catalyseur.

La valeur sensiblement constante de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux catalysant la réaction d'oxydation de CO, a fourni à F.S. STONE (19) un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'un complexe intermédiaire du type $\text{CO}_3(\text{ads})$ actif dans la réaction.

Le but du présent travail est d'obtenir des renseignements nouveaux sur le mécanisme de la réaction d'oxydation de CO, en présence de ZnO, et en particulier sur la relation pouvant exister entre l'activité catalytique et la conductivité électrique au début et au cours de la réaction.

Nos recherches ont porté sur l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur de type n. Le diagramme de bandes correspondant à un cristal idéal d'un oxyde tel que ZnO est formé uniquement de bandes complètement remplies, les bandes vides ne chevauchant pas les bandes pleines. Les électrons sont donc incapables de prendre un mouvement d'ensemble dans le solide comme c'est le cas pour un métal.

Ce schéma est valable pour tous les cristaux ioniques mais parmi eux, certains, dits semi-conducteurs, présentent à une température modérée une conductivité mesurable. Elle résulte des imperfections ou des défauts du cristal. Toute perturbation locale de symétrie fait apparaître des niveaux électroniques discrets dans le diagramme de bandes. Ces niveaux sont généralement compris entre le sommet de la dernière bande pleine (bande de valence) et la limite inférieure de la première bande vide (bande de conductivité) (figure 1). Si ces niveaux localisés sont occupés à basse température, une excitation thermique peut faire passer leurs électrons sur les niveaux de la bande vide supérieure. Il apparaît ainsi une conductivité qui augmente avec le nombre d'électrons excités, donc avec la densité de défauts et avec la température.

Pour l'oxyde de zinc, les niveaux donneurs peuvent être dus au métal en excès, les atomes de zinc excédentaires occupant des positions dites interstitielles (figure 2). Les niveaux localisés qui sont introduits dans le diagramme de bandes sont ceux des électrons de valence des atomes de zinc interstitiels. L'excitation de chaque défaut peut donner deux électrons au maximum.

L'introduction d'un oxyde étranger en solution solide, dans le réseau de ZnO, permet de contrôler la semi-conductivité de l'oxyde de zinc.

C'est ainsi que la substitution d'un ion Li^+ à la place d'un ion Zn^{++} du réseau de ZnO entraîne le passage d'un Zn interstitiel à l'état Zn^+ (figure 3) afin que la neutralité électrique de l'ensemble soit conservée.

Si c'est un ion Ga^{+++} qui se substitue à un ion Zn^{++} une charge positive doit disparaître. Un électron supplémentaire est introduit dans le réseau ce qui revient à créer un niveau donneur localisé (figure 4).

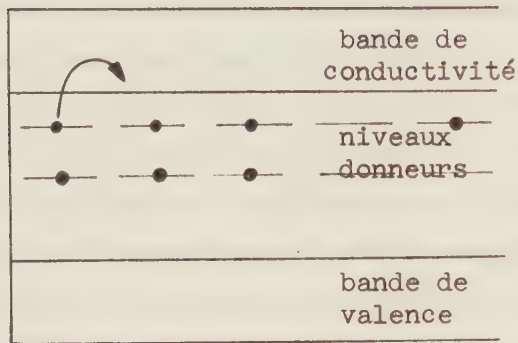
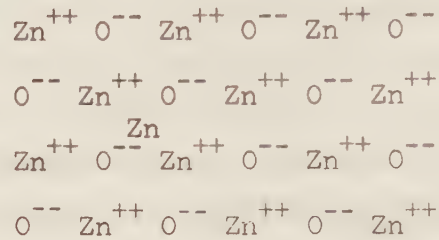


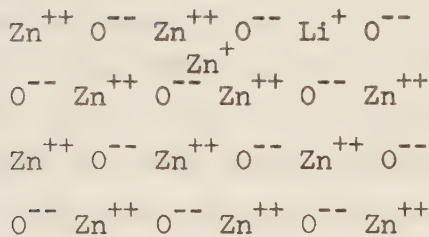
Diagramme de bandes de l'oxyde de zinc non stoechiométrique

Figure 1



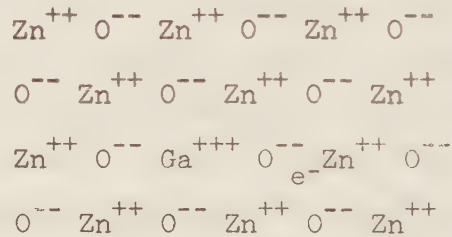
oxyde de zinc avec excès de Zn en position interstitielle

Figure 2



oxyde de zinc contenant Li_2O en solution solide

Figure 3



oxyde de zinc contenant Ga_2O_3 en solution solide

Figure 4

Nous nous sommes proposé d'étudier dans la première partie de notre travail l'influence de la chimisorption de O_2 , CO et CO_2 sur la conductivité électrique de l'oxyde de zinc pur.

La deuxième partie est consacrée à l'interaction des différents gaz chimisorbés et à ses conséquences sur la conductivité électrique du solide.

L'étude de la réaction d'oxydation de CO en présence de ZnO pur et dopé fait l'objet de la troisième partie.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

I - Appareillage

L'appareillage destiné à effectuer des mesures de résistance électrique sur des échantillons en poudre, soumis soit à l'action du vide soit à l'action des gaz sous différentes pressions, comprend trois parties.

1°) Le groupe de pompage

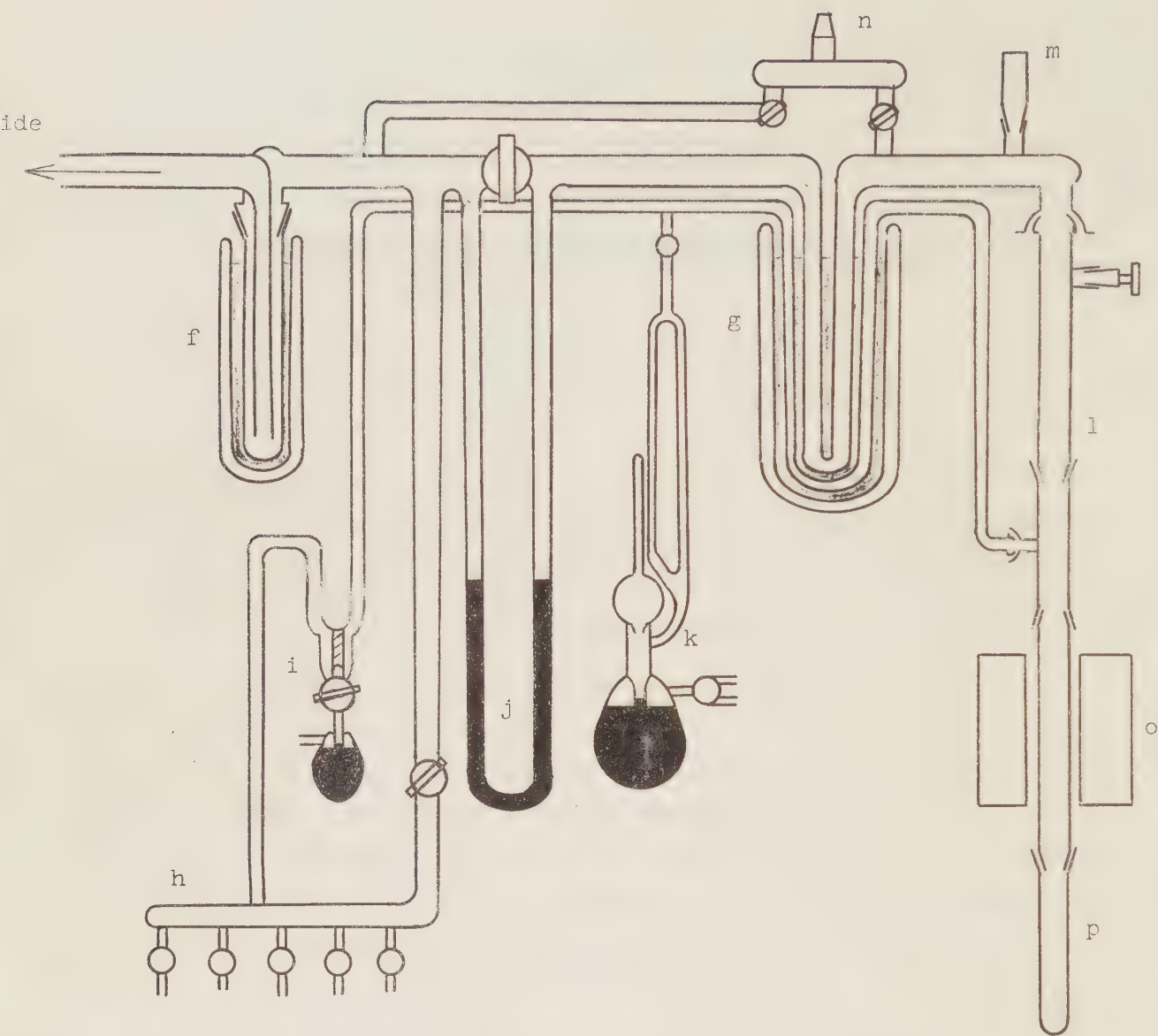
Le vide est obtenu par l'emploi simultané d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Deux pièges à azote liquide (f, g) condensent les vapeurs résiduelles (figure 5). La pression voisine de 10^{-5} mm Hg qu'ils permettent d'atteindre est abaissée jusqu'à 10^{-6} mm Hg par l'action d'une jauge à ionisation Heraeus. V M J (m) qui permet en plus de mesurer la pression au dessous de 10^{-4} mm Hg.

De 10^{-4} mm Hg à 3 mm Hg les mesures de pressions sont faites à la jauge McLeod (k), et pour les valeurs supérieures, à l'aide du manomètre à mercure (j).

Une valve de Fugassi (i) permet l'introduction lente dans la cellule (1) des gaz provenant de la rampe (h).

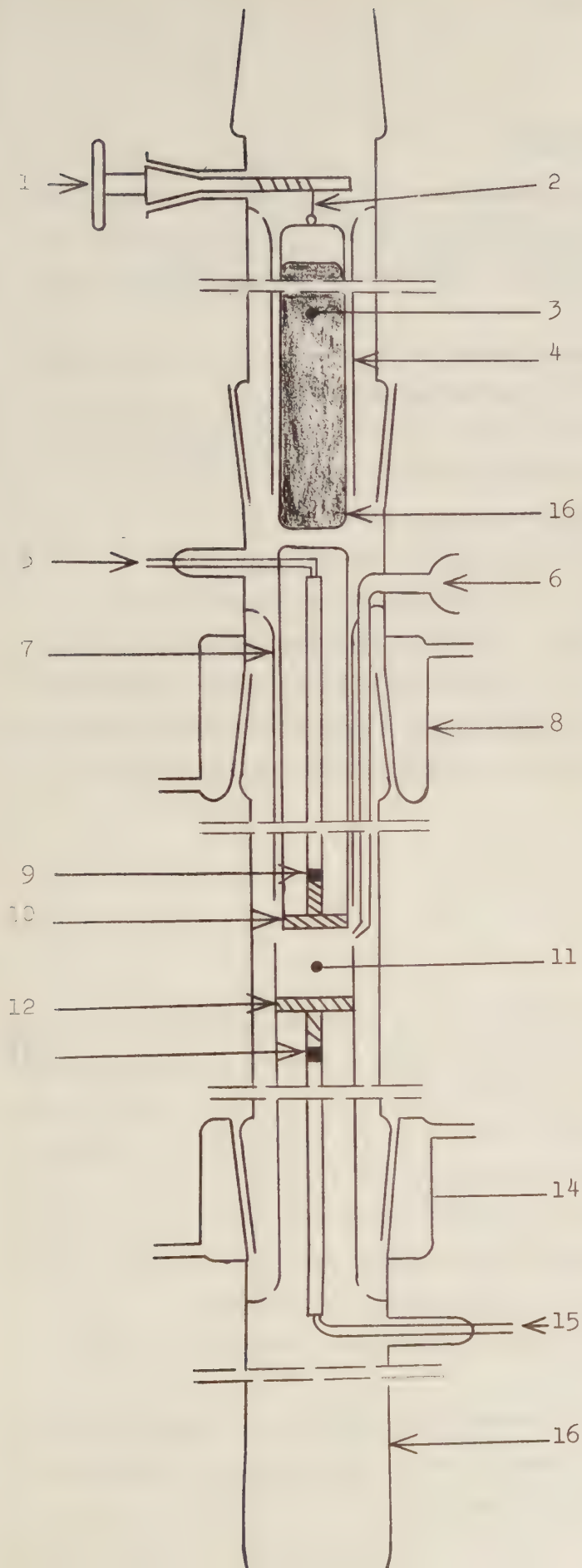
2°) Cellule de conductivité

Les mesures de conductivité électrique sont faites dans une cellule mise au point par ARGHIROPOULOS (20) (figure 6). L'échantillon pulvérulent est placé dans un cylindre de quartz, et repose sur un disque de platine qui constitue l'électrode inférieure. L'électrode supérieure est solidaire d'un piston rempli de mercure dont le rôle est d'exercer une pression constante de 1 kg/cm^2 sur la poudre. Sur chacune des électrodes sont soudés deux fils de chromel alumel qui permettent de connaître et de réguler la température à l'aide d'un potentiomètre enregistreur Philips.



- f - Piège
- g - Piège
- h - Rampe à gaz
- i - Valve de Fugassi
- j - Manomètre à mercure
- k - Jauge McLeod
- l - Cellule de conductivité
- m - Jauge à ionisation
- n - Dispositif permettant de faire des prélèvements gazeux
- o - Four
- p - Piège destiné à condenser le CO₂ formé au cours de la réaction.

Figure 5



- 1 - Clef de levage
- 2 - Fil de nylon
- 3 - Mercure
- 4 - Guide du piston
- 5 - Passage Kovar pyrex permettant la sortie des thermocouples
- 6 - Arrivée des gaz
- 7 - Guide du piston
- 8 - Rodage réfrigéré
- 9 - Soudure Chromel-Alumel
- 10 - Electrode mobile en platine
- 11 - Tube porte échantillon
- 12 - Electrode en platine
- 13 - Soudure Chromel-Alumel
- 14 - Rodage réfrigéré
- 15 - Sortie des thermocouples inférieurs
- 16 - Piston mobile
- 17 - Piège pour condenser le CO_2 formé au cours de la réaction.

Figure 6

3°) Mesure des résistances

Un des fils de chaque thermocouple est utilisé pour la mesure des résistances. Dans le domaine des résistances de $0,01 \Omega$ à $10^6 \Omega$ la mesure se fait en courant alternatif pour éviter tout phénomène de polarisation d'électrode.

Un générateur basse fréquence (0-200 kHz) alimente en courant alternatif le pont Leeds et Northrup 1554 A₂. La détection se fait à la sortie du pont à l'aide d'un millivoltmètre électronique utilisé comme appareil de zéro. Sa sensibilité est accrue par un amplificateur.

Pour des valeurs de la résistance supérieures à $5 \times 10^5 \Omega$, il est fait appel à l'Iso R-mètre Lemouzy fonctionnant en courant continu.

MORRISON (21) a montré que lorsque le rapport Surface/volume de l'oxyde de zinc se rapproche de 10^3 cm^{-1} , le rôle de la surface devient prépondérant dans l'analyse des mesures de conductivité. Cette valeur correspond à une surface spécifique de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Celle de nos échantillons étant supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ leur conductivité électrique est essentiellement une conductivité superficielle.

II - Matières premières

1°) Oxyde de zinc pur

70 g de chlorure de zinc pur (Merck) sont dissous dans 1000 cm^3 d'eau distillée en présence d'un cm^3 d'acide chlorhydrique concentré qui permet d'obtenir une solution limpide. L'hydroxyde de zinc est précipité sous forme de gel par addition de 500 cm^3 d'une solution de soude 2 N. Le précipité, abondamment lavé mais non débarrassé de tous les ions étrangers est dissous dans 2000 cm^3 d'ammoniaque pure R.P. (10 N) étendue de 1500 cm^3 d'eau distillée. La solution limpide obtenue est ensuite débarrassée de l'ammoniaque par distillation à 30°C sous pression réduite ce qui entraîne la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Le précipité blanc cristallin est lavé et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Afin d'obtenir un solide pur, exempt de gaz adsorbés, l'oxyde de zinc est préparé directement dans le porte échantillon de la cellule de conductivité par déshydratation sous vide de l'hydroxyde de zinc.

2°) Oxyde de zinc contenant des quantités déterminées de cations étrangers

Le dopage des catalyseurs oxydes semi-conducteurs comme ZnO consiste à remplacer partiellement et au moins en surface des ions Zn^{++} par des cations tels que Li^+ ou Ga^{+++} .

a - Dopage au lithium

L'hydroxyde de zinc en poudre est additionné d'une solution de lithium. Le mélange est évaporé à sec sous pression réduite, à température ambiante. La poudre obtenue est ensuite déshydratée sous vide à $110^{\circ}C$.

b - Dopage au gallium

La solution aqueuse de lithium est remplacée par une solution ammoniacale d'hydroxyde de Gallium. Cet hydroxyde est préparé par précipitation par l'ammoniaque d'une solution aqueuse de chlorure de gallium. Le précipité obtenu est lavé et dissous dans l'ammoniaque. Il est ensuite ajouté à de l'hydroxyde de zinc pur et le mélange est évaporé à sec sous pression réduite.

La préparation de ces échantillons est décrite en détail dans la référence (22).

Chapitre II

INFLUENCE DE LA CHIMISORPTION

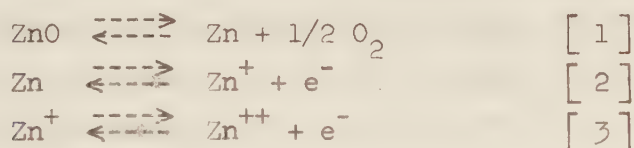
DE L'OXYGENE, DE L'OXYDE DE CARBONE ET DU GAZ CARBONIQUE

SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE L'OXYDE DE ZINC

I - Préparation des échantillons

Suivant la méthode choisie pour son élaboration, l'oxyde de zinc peut être initialement isolant, semi-conducteur de type p (23) ou semi-conducteur de type n (20, 24, 25). Dans ce dernier cas, les porteurs de courant sont des électrons quasi libres.

Le chauffage sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) provoque la dissociation de l'oxyde et l'ionisation des atomes de zinc formés.



La réaction [1] peut être fortement déplacée vers la droite aux températures élevées, bien qu'initialement elle n'intéresse que la surface du solide.

Les ions Zn^+ et Zn^{++} restent d'abord en équilibre dans le réseau et se placent probablement en position interstitielle (9) avant que n'intervienne la nucléation de la phase métallique.

Une des propriétés les plus caractéristiques des semi-conducteurs, est la variation de leur conductivité électrique avec la température. Cette variation est également étroitement liée à la nature du gaz ambiant et notamment à son aptitude à céder des électrons au solide ou à en accepter de lui.

Pour cette raison, l'influence de la température sur la conductivité électrique de l'oxyde de zinc a d'abord été étudiée sous vide poussé (10^{-6} mm Hg).

L'hydroxyde de zinc qui est la matière première dans la préparation de ZnO pur est décomposé à 110°C sous vide pendant 12 heures. L'oxyde est ensuite chauffé lentement sous vide jusqu'à 900°C, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. La courbe de la figure 7 représente les variations du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de l'inverse de la température absolue.

Ce n'est que vers 180°C que la conductivité électrique croît rapidement. Au delà de 350°C sa valeur reste sensiblement constante. Un chauffage prolongé à 900°C ne provoque aucune variation avec le temps de la valeur de σ à cette température. Au cours du refroidissement, une légère augmentation de σ , traduit un comportement métallique de l'échantillon.

Il a été montré (20) que si la température maximale de chauffage est inférieure à 450°C environ, l'échantillon au cours du refroidissement se comporte comme un semi conducteur car sa conductivité diminue lorsque la température décroît. C'est le cas des expériences représentées par les courbes des figures 8 et 9, dans lesquelles l'échantillon a été chauffé jusqu'à 350°C et jusqu'à 202°C respectivement.

Les droites de refroidissement lent correspondent à un phénomène réversible car les valeurs de la conductivité électrique aux différentes températures peuvent être atteinte indifféremment au cours du chauffage ou du refroidissement.

Les variations de σ en fonction de T sont données dans ce cas par l'équation

$$\log \sigma = A \exp. - \left(\frac{E_A}{RT} \right) \quad [4]$$

où E_A est l'énergie apparente d'activation de conductivité.

La théorie montre que $E_A = 1/2 \Delta \Sigma$

$\Delta \Sigma$ étant la distance qui sépare le niveau donneur de la limite inférieure de la bande de conductivité.

La variation de l'énergie, d'activation de conductivité avec la température maximale de chauffage préalable sous vide (tableau I) peut être attribuée à la création d'un nombre croissant de donneurs d'électrons lorsque la température du traitement thermique s'élève. Cette hypothèse explique également le fait que la conductivité enregistrée à une certaine température sur les courbes de refroidissement lent des figures 8 et 9, est d'autant plus forte que la température maximale de chauffage est plus élevée.



Figure 7

Figure 9

Figure 8

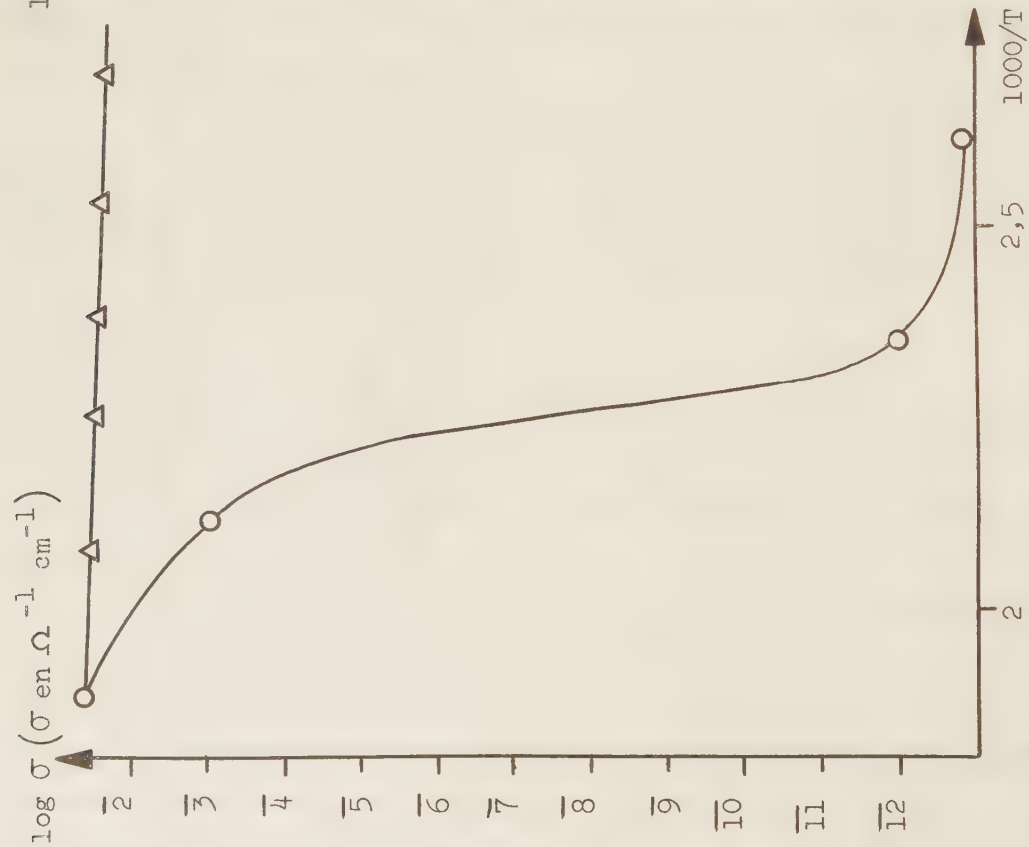
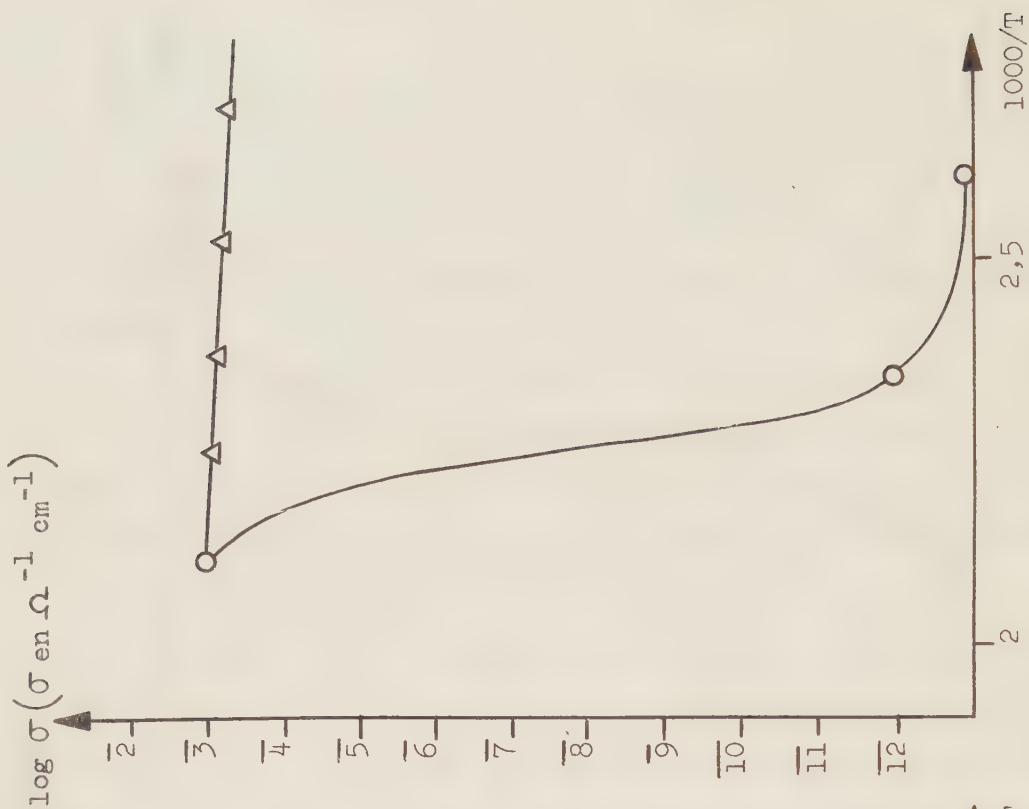


Tableau I

Température maximale de chauffage	904°C	350°C	202°C
E_A kcal	< 0	0,7kcal	1,65kcal

Le traitement de l'oxyde de zinc sous pression réduite dans un domaine de températures supérieures à 200°C mais inférieures à 450°C, entraîne la création d'un solide non stoechiométrique du moins dans la portion superficielle des grains. Les atomes de zinc qui prennent naissance et qui s'ionisent plus ou moins se placent probablement dans le réseau en position interstitielle (9).

Le départ d'oxygène peut également conduire à la création de lacunes anioniques dans le réseau, susceptibles de jouer un rôle dans les processus catalytiques en agissant comme centres actifs pour certaines réactions (14).

Pour des températures d'activation supérieures à 450°C, le niveau de Fermi atteint et même dépasse la limite inférieure de la bande de conductivité. Le solide présente un comportement métallique, car sa conductivité croît lorsque la température diminue. Le semi-conducteur est alors dit dégénéré. La formation de zinc métallique en surface ou même dans la masse est responsable de ce phénomène. Une partie de ce zinc distille du reste sur les parois froides de l'appareillage.

L'activité catalytique de ZnO dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, semble liée, d'après les travaux antérieurs (26,31), à une non stoechiométrie du catalyseur.

Cependant, la réduction partielle sous l'action du mélange réactionnel de la surface d'un échantillon initialement stoechiométrique, peut conduire au développement progressif de son activité catalytique comme cela est observé pour la décomposition de l'alcool méthylique en présence de ZnO (18).

Les échantillons d'oxyde de zinc utilisés comme catalyseurs dans ce travail, sont au préalable activés sous vide à 350°C après la déshydratation de l'hydroxyde à 110°C. Cette température d'activation est suffisante pour atteindre sensiblement le palier de conductivité de la figure 7. Un chauffage plus poussé ne provoquerait qu'une légère augmentation de la concentration en

Zn_i mais risquerait au contraire de dégénérer le catalyseur en lui conférant un caractère métallique et entraînerait également un important frittage (27).

II - Chimisorption de l'oxygène

La chimisorption de l'oxygène influence fortement les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc.

Utilisé comme catalyseur d'hydrogénation (28,29) cet oxyde doit être préalablement traité à température élevée soit sous vide soit dans l'hydrogène pour enlever l'oxygène adsorbé qui se comporte comme un poison de la réaction, et exerce une action déterminante sur la conductivité électrique (20, 30) la luminescence (31) et la vitesse du frittage de l'échantillon (32).

Malgré le rôle important joué par ce gaz dans les phénomènes précédents, la nature de sa chimisorption n'est pas encore très claire et peu de travaux tiennent compte de la quantité d'oxygène adsorbé (21, 33, 34).

L'étude de la conductivité électrique de l'oxyde de zinc en présence de l'oxygène gazeux a permis d'établir avec certitude qu'un transfert électronique intervient au cours de l'adsorption de ce gaz (21, 35).

La création d'un ion oxygène se produit aux dépens des électrons des centres donneurs interstitiels Zn_i ou Zn_i^{+-} ou des lacunes anioniques $\square$

De nombreuses hypothèses ont été formulées concernant la nature des espèces chimisorbées (21, 33, 36, 37, 38). Il est possible de concevoir l'existence des ions O_2^- , O^- ou O^{--} , mais ce problème n'a pas reçu une solution générale car il y a peu de résultats relatifs aux interactions entre ces différentes espèces chimisorbées.

De nombreux chercheurs ont admis l'existence de deux types de chimisorption de l'oxygène sur ZnO , suivant le domaine de température (33, 36).

En dessous de $300^\circ C$ la forme $O_{(ads)}^-$ existe préférentiellement. alors qu'au-dessus de cette température la forme $O_{(ads)}^{--}$ semble être la plus stable. Pour d'autres auteurs (20) la température de transition entre ces deux phénomènes est voisine de $500^\circ C$.

En opposition avec ces résultats, MORRISON (21) admet l'existence de $O_{(ads)}^{--}$ à basse température et de $O_{(ads)}^-$ à température élevée.

1°) Influence de la température

La chimisorption de l'oxygène à des températures inférieures à 300°C, sous une pression de 3 mm Hg, provoque une diminution rapide (figure 10) de la conductivité électrique de l'échantillon préalablement activé sous vide pendant 12 heures à 350°C où la valeur initiale de σ était alors voisine de $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Un chauffage ultérieur sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) à 350°C pendant 12 heures ramène la valeur de cette conductivité à celle observée au terme de l'activation initiale du catalyseur.

L'allure générale des courbes $\log \sigma = f(\text{temps})$ est celle indiquée sur la figure 10. Dès l'introduction des premières fractions de gaz, la conductivité décroît rapidement pour se stabiliser ensuite au bout d'un temps de contact supérieur à 200 minutes.

La valeur limite de la conductivité dans l'oxygène, σ_1 , dépend de la température. Les valeurs de $\log \sigma_1$ enregistrées aux différentes températures sont portées dans le tableau II en même temps que les valeurs de $\log \sigma_0$ de la conductivité de l'échantillon avant l'introduction de l'oxygène.

Lorsque l'oxygène est évacué à la même température après que la valeur limite σ_1 de la conductivité ait été atteinte, une augmentation rapide de σ est observée jusqu'à une valeur limite σ_2 dont le logarithme est également indiqué dans le tableau II.

La valeur de σ_2 est rapidement atteinte pour des températures inférieures à 200°C, alors qu'au-dessus de 250°C une durée beaucoup plus longue est nécessaire, mais l'écart entre σ_1 et σ_2 devient alors plus important.

Tableau II

Température	25°C	125°C	150°C	200°C	261°C
$\log \sigma_0$	$\bar{2},83$	$\bar{2},91$	$\bar{2},93$	$\bar{2},95$	$\bar{2},98$
$\log \sigma_1$	$\bar{3},12$	$\bar{4},70$	$\bar{4},05$	$\bar{5},50$	$\bar{6},85$
$\log \sigma_2$	$\bar{3},52$	$\bar{3},06$	$\bar{4},19$	$\bar{4},15$	$\bar{3},50$

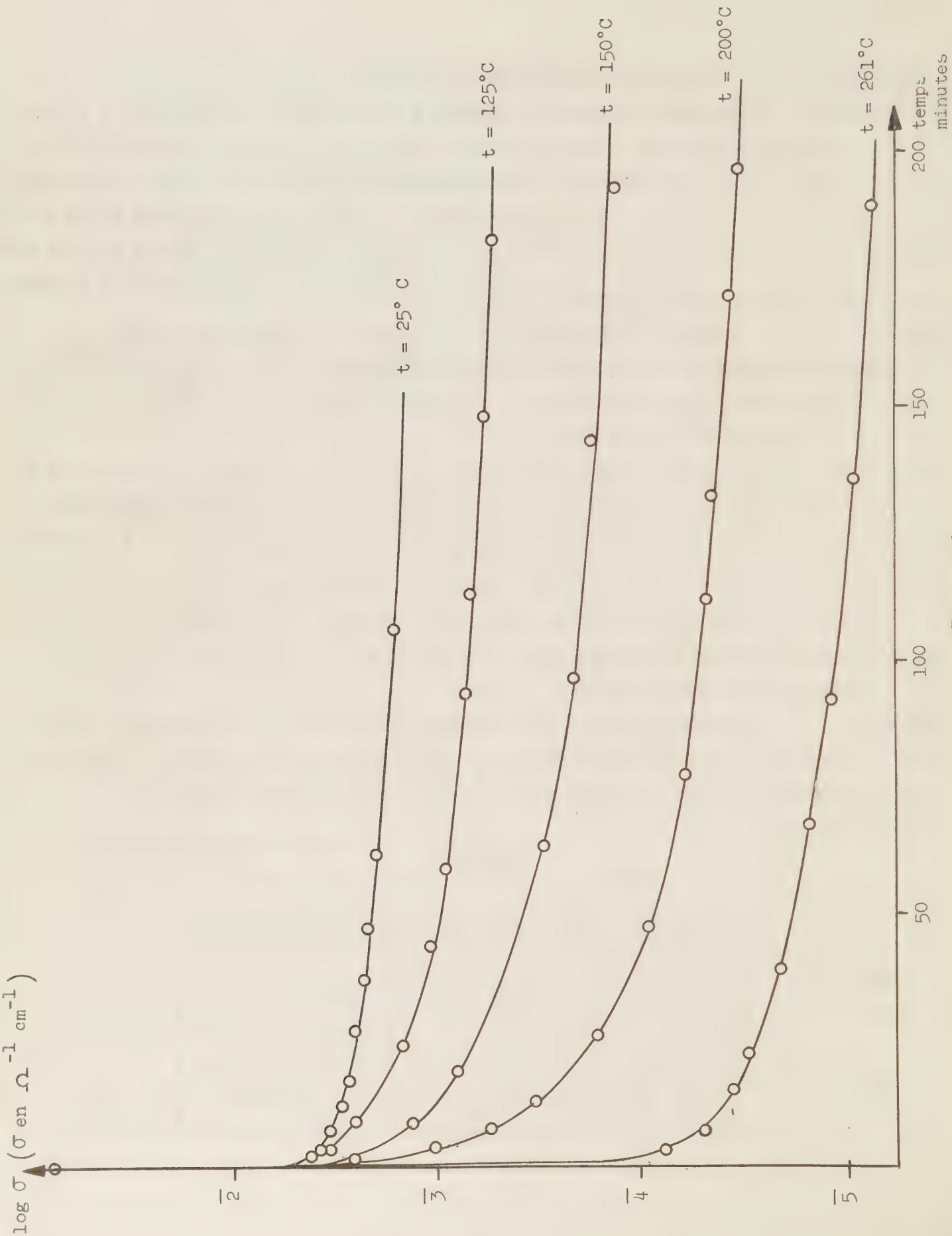


Figure 10

Quelle que soit la température au cours des expériences du tableau II, la conductivité électrique de l'échantillon décroît en présence d'oxygène et croît lorsque l'oxygène est évacué. Le résultat précédent qui indique qu'au terme de la désorption la valeur de la conductivité électrique n'atteint pas la valeur observée sous vide avant l'introduction du gaz, semble montrer que la chimisorption de l'oxygène aux températures du tableau II est un phénomène en partie irréversible.

Il est donc permis de penser qu'une fraction des électrons du solide, initialement quasi libres, prend part à la formation d'une espèce ionique chimisorbée irréversiblement et de la même espèce ou d'une autre chimisorbée réversiblement.

A température ambiante, l'existence de l'espèce doublement ionisée $O_{(ads)}^{2-}$ adsorbée irréversiblement semble très improbable.

En effet, sous l'action de l'oxygène à cette température, la valeur de $\log \sigma$ ne décroît en aucun cas jusqu'à des valeurs inférieures à - 12 observées pour un solide non activé au préalable.

A 261°C au contraire l'existence d'une telle espèce a souvent été envisagée (33, 36), alors qu'à 25°C seule la forme $O_{(ads)}^-$ peut être prise en considération.

Les électrons qui participent à la chimisorption réversible de l'oxygène sont libérés au moment de la mise sous vide.

Soit $[e_{rev}^-]$ la concentration en électrons liés à la fraction d'oxygène adsorbé réversiblement.

Soit $[e_1^-]$ la concentration en électrons quasi libres, au terme de la chimisorption d'oxygène.

$[e_1^-]$ est proportionnelle à σ_1

$$[e_1^-] = k \sigma_1 \quad [5]$$

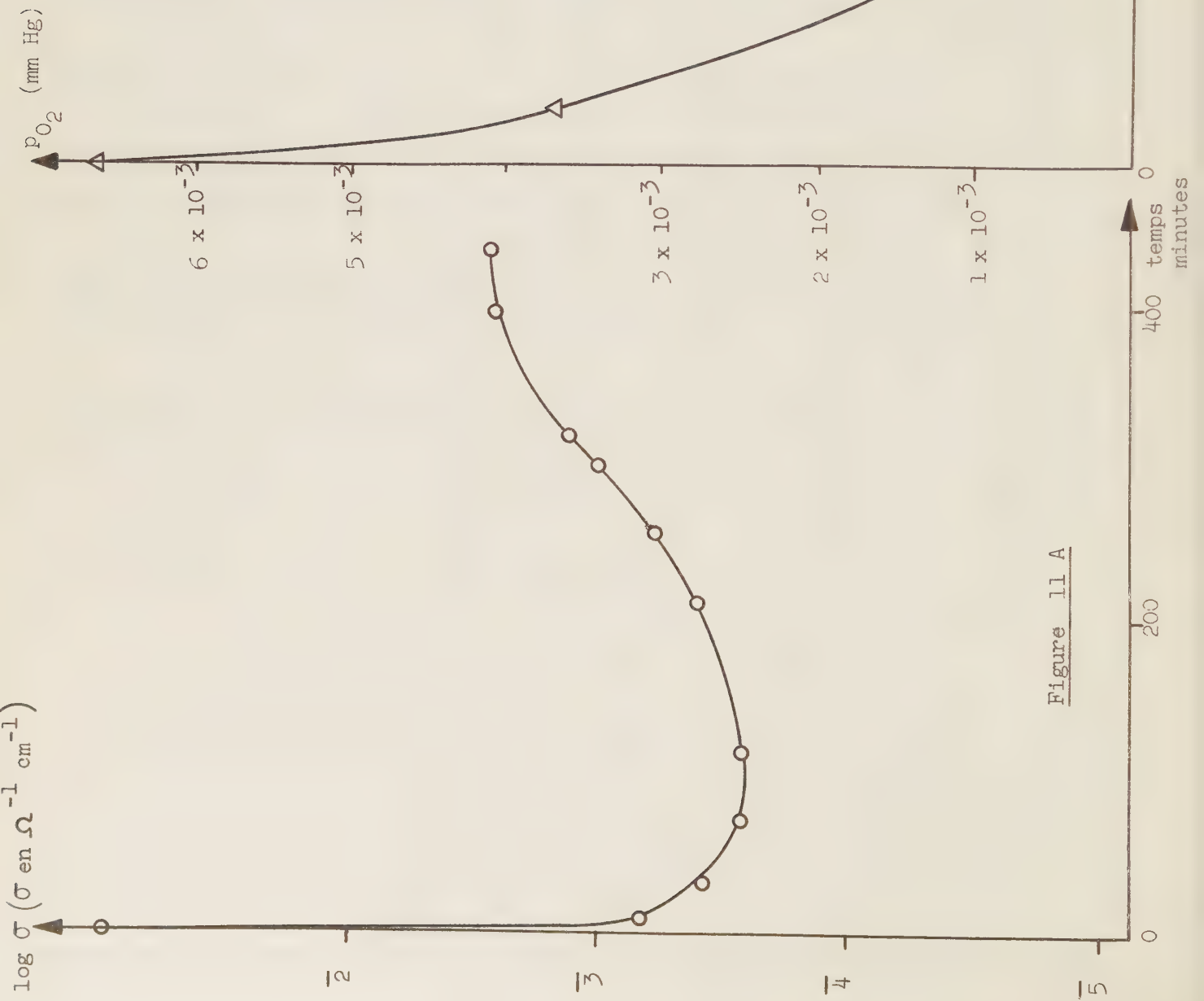
Soit $[e_2^-]$ la concentration en électrons quasi libres, au terme de la mise sous vide.

$[e_2^-]$ est proportionnelle à σ_2

$$[e_2^-] = k \sigma_2 \quad [6]$$

$$[e_{rev}^-] = [e_2^-] - [e_1^-] \quad [7]$$

$$[e_{rev}^-] = k (\sigma_2 - \sigma_1) \quad [8]$$



La quantité d'oxygène adsorbée réversiblement sous forme ionique peut dépendre de la pression de ce gaz. Une relation existe alors entre $[e^-]_{\text{rev}}$ et P_{O_2} .

2°) Influence de la pression d'oxygène sur la conductivité électrique de ZnO

a - Pressions initiales d'oxygène inférieures à 10^{-2} mm Hg
 $a_1 - 261^\circ\text{C}$

Pour des pressions initiales d'oxygène inférieures à 10^{-2} mm Hg, la conductivité électrique décroît dès l'introduction du gaz, passe par un minimum, et finalement croît pour se stabiliser à une valeur supérieure à celle du minimum. (figure 11A). La pression d'oxygène diminue tout au long de la chimisorption. (figure 11B).

Une telle évolution peut s'expliquer par le fait que la chimisorption se produit sous une pression d'oxygène décroissante. Si l'adsorption de ce gaz conduit à la formation de plusieurs espèces qui affectent différemment la conductivité électrique et dont les proportions respectives dépendent de la pression d'oxygène, lorsque P_{O_2} diminue, une de ces espèces se transforme en l'autre entraînant une variation de σ qui pourrait expliquer le minimum de la figure 11A. Une discussion générale de ce phénomène est présentée plus loin.

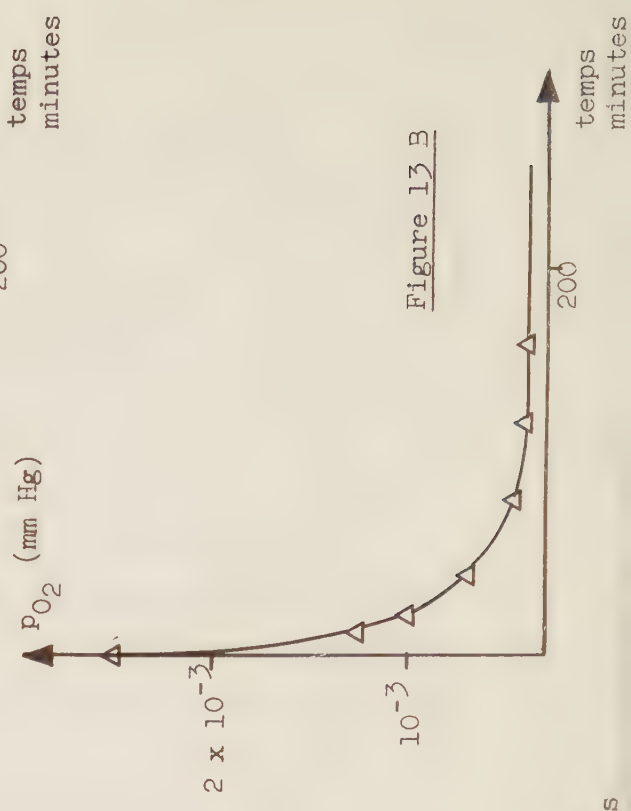
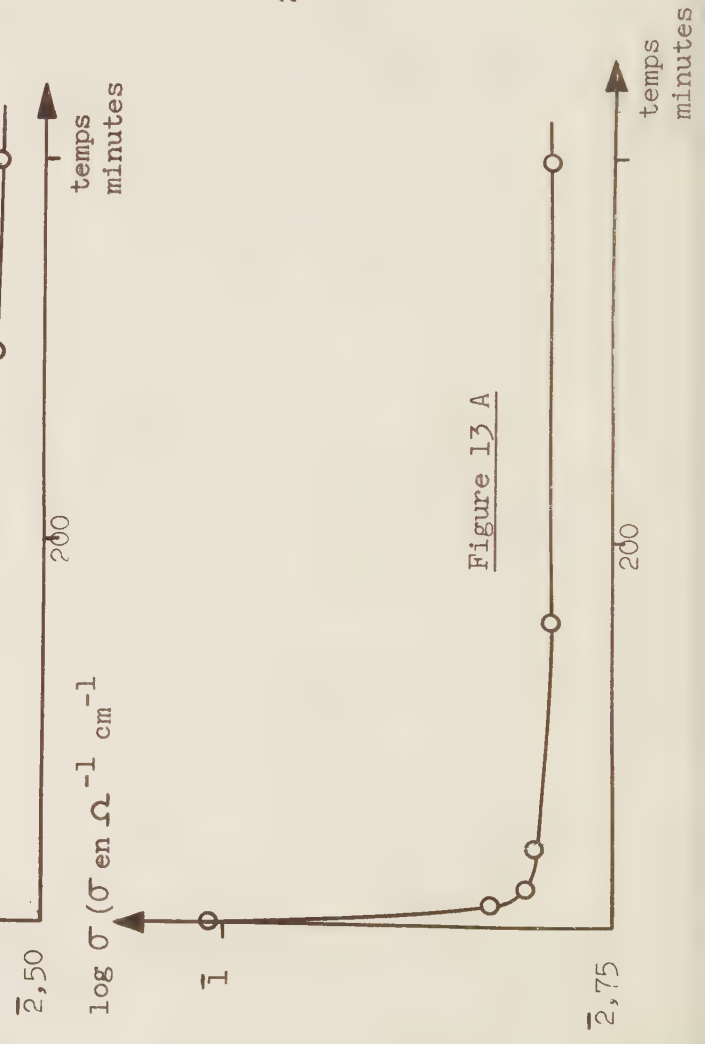
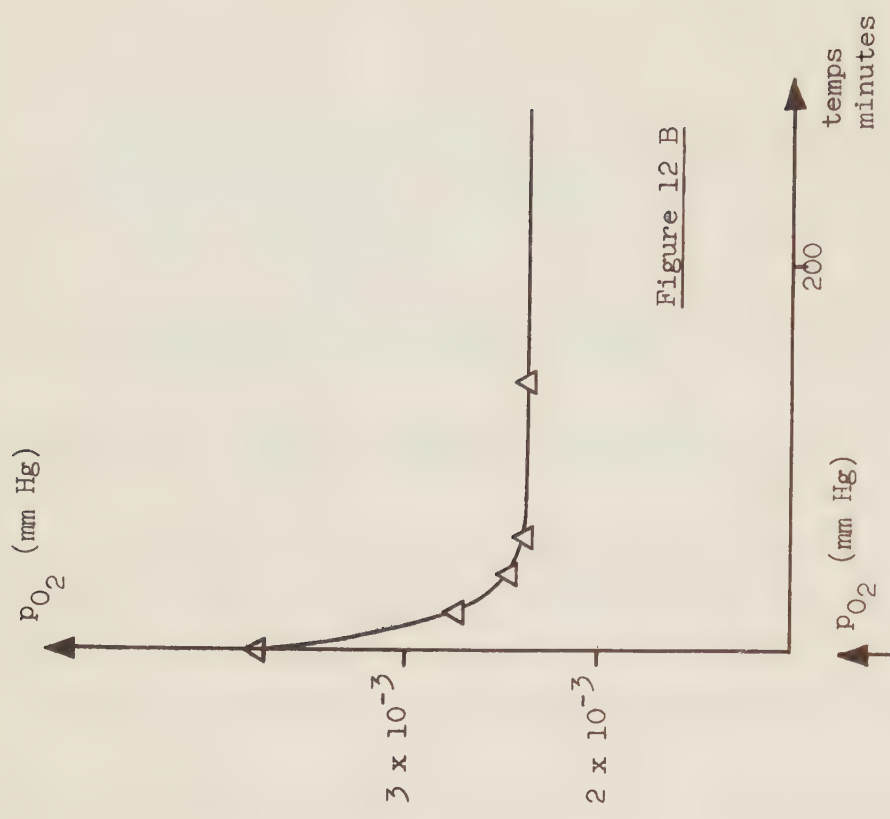
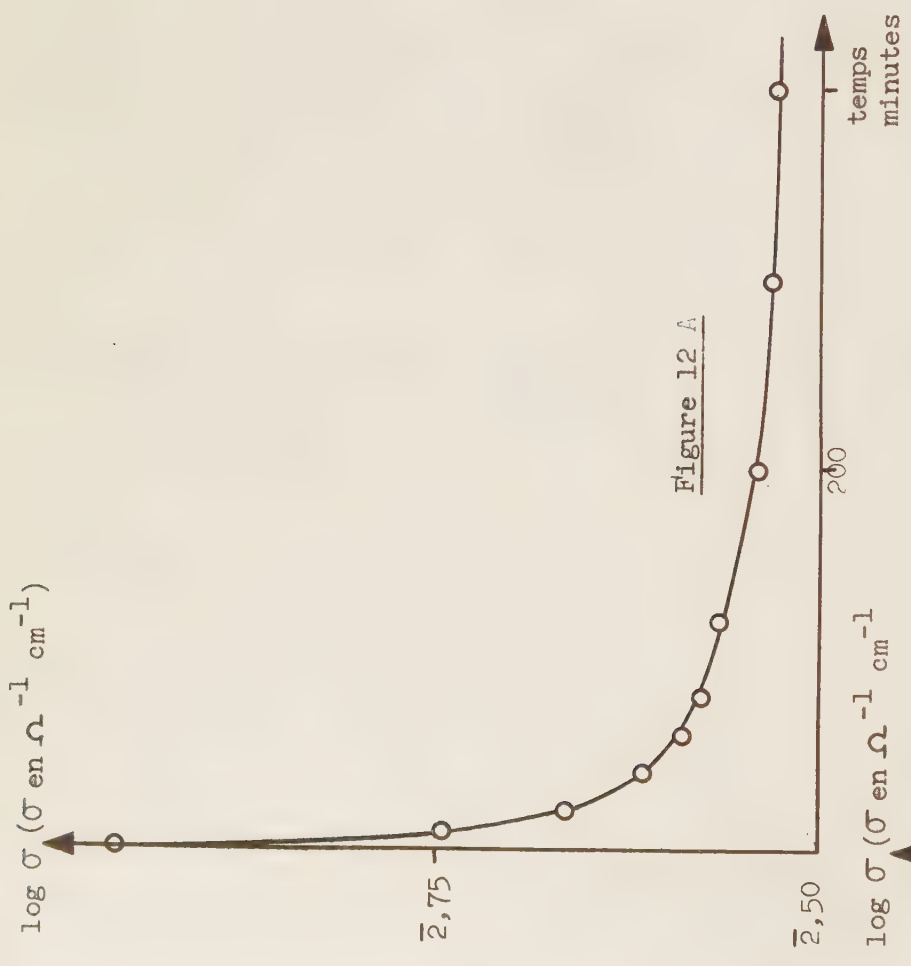
$a_2 - 25^\circ\text{C}$

A 25°C un phénomène différent est observé. La pression d'oxygène diminue tout au long de la chimisorption mais cependant dans des proportions moindres qu'à 261°C . La conductivité électrique décroît et se stabilise sans accuser un minimum.

Les courbes des figures 12 et 13 représentent les variations de $\log \sigma$ et de P_{O_2} en fonction du temps pour deux valeurs différentes de la pression initiale d'oxygène.

Le tableau II montre que l'écart entre σ_1 et σ_2 sous 3 mm Hg d'oxygène est faible à 25°C et fort à 261°C . Mais σ_2 est sensiblement le même quelle que soit la température. Donc à 25°C $[e^-]_{\text{rev}}$ est la plus faible. Presque tout l'oxygène est adsorbé irréversiblement, et la transition (figure 11A) qui se produisait à 261°C devient impossible à 25°C .

La variation de σ en fonction du temps à 25°C ne peut plus de ce fait accuser un minimum comme cela était le cas à 261°C .



b - Pressions d'oxygène supérieures à 10^{-2} mm Hg

$b_1 - 261^\circ\text{C}$

Pour des valeurs plus élevées de la pression d'oxygène, la conductivité électrique décroît régulièrement et atteint un palier, sans accuser cette fois-ci un minimum, comme précédemment pour la même température.

La pression d'oxygène se stabilise rapidement après une légère diminution car la quantité d'adsorbant est maintenant faible devant le nombre de molécules d'oxygène dans le volume de l'enceinte. La pression entre l'instant initial et final varie peu ce qui explique l'absence de transition entre les différentes espèces adsorbées.

La variation de la conductivité électrique en fonction de la pression d'oxygène à l'équilibre a d'abord été suivie à 261°C .

Après l'activation sous vide à 350°C , l'échantillon est refroidi à 261°C et l'oxygène est introduit sous des pressions croissantes. Pour chaque pression la valeur de la conductivité à l'équilibre est notée. La courbe A de la figure 14 représente les variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log P_{O_2}$ à l'équilibre.

Quand la pression d'oxygène a atteint 160 mm Hg, le gaz est évacué par paliers, et pour chaque pression la conductivité est à nouveau notée à l'équilibre. Les valeurs correspondantes sont représentées par la courbe B de la figure 14.

Les deux courbes obtenues sont sensiblement linéaires, et peu distantes, du moins dans le domaine des pressions supérieures à 10^{-1} mm Hg.

La pente de la droite A est égale à - 0,59 et celle de B à - 0,5. Les valeurs très proche de - 1/2 dans les deux cas peuvent être interprétées en supposant que pour une pression d'oxygène supérieure à 0,1 mm ce gaz s'adsorbe réversiblement sous la forme dissociée $O_{(ads)}^-$.



$$\left[O_{a \text{ rev}}^- \right] = K P_{O_2}^{1/2} \left[e^- \right] \quad [10]$$

Lorsque la pression du gaz est ramenée de 160 mm Hg à 10^{-6} mm Hg (courbe B de la figure 14), un électron de conductivité est libéré chaque fois qu'un ion $O_{a \text{ rev}}^-$ est désorbé au cours de cette mise sous vide progressive.

Lorsque tous les ions $O_{(ads)}^-$ adsorbés réversiblement sont désorbés, la conductivité électrique est σ_2 et la concentration en électrons libres est :

$$[e_2^-] = k \sigma_2 \quad [6]$$

Pour une certaine pression p_{O_2} d'oxygène, la conductivité électrique est σ et la concentration en électrons libres est :

$$[e^-] = k \sigma \quad [11]$$

La concentration en O^- adsorbé réversiblement est alors égale à la concentration en électrons qui sont libérés lorsque la pression d'oxygène passe de p à 10^{-6} mm Hg.

$$[O_{a \text{ rev}}^-] = [e_2^-] - [e^-] = k (\sigma_2 - \sigma) \quad [12]$$

Une relation entre la conductivité électrique et la pression d'oxygène peut alors être tirée des équations [10], [11] et [12]

$$\frac{\sigma_2 - \sigma}{\sigma} = K p_{O_2}^{1/2} \quad [13]$$

Pour les fortes pressions d'oxygène $\sigma \ll \sigma_2$ l'équation [13] devient alors :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma} = K p_{O_2}^{1/2} \quad [14]$$

$$\log \sigma = A - 1/2 \log p_{O_2} \quad [15]$$

L'équation [15] explique la pente 1/2 de la courbe B (figure 14).

Dans le cas de la courbe A de la figure 14, la pression croît par paliers de 10^{-6} mm Hg à 160 mm Hg.

La concentration en oxygène adsorbé irréversiblement risque d'abord de croître avec la pression d'oxygène. Si le vide est ensuite réalisé, la valeur de σ_2 est alors différente pour chaque pression d'oxygène initialement atteinte. Elle est d'autant plus faible que la pression d'oxygène avant désorption est plus élevée.

Les résultats du tableau III obtenus en introduisant à 261°C l'oxygène sous deux pressions différentes : 3 mm Hg et 160 mm Hg illustrant ces constatations.

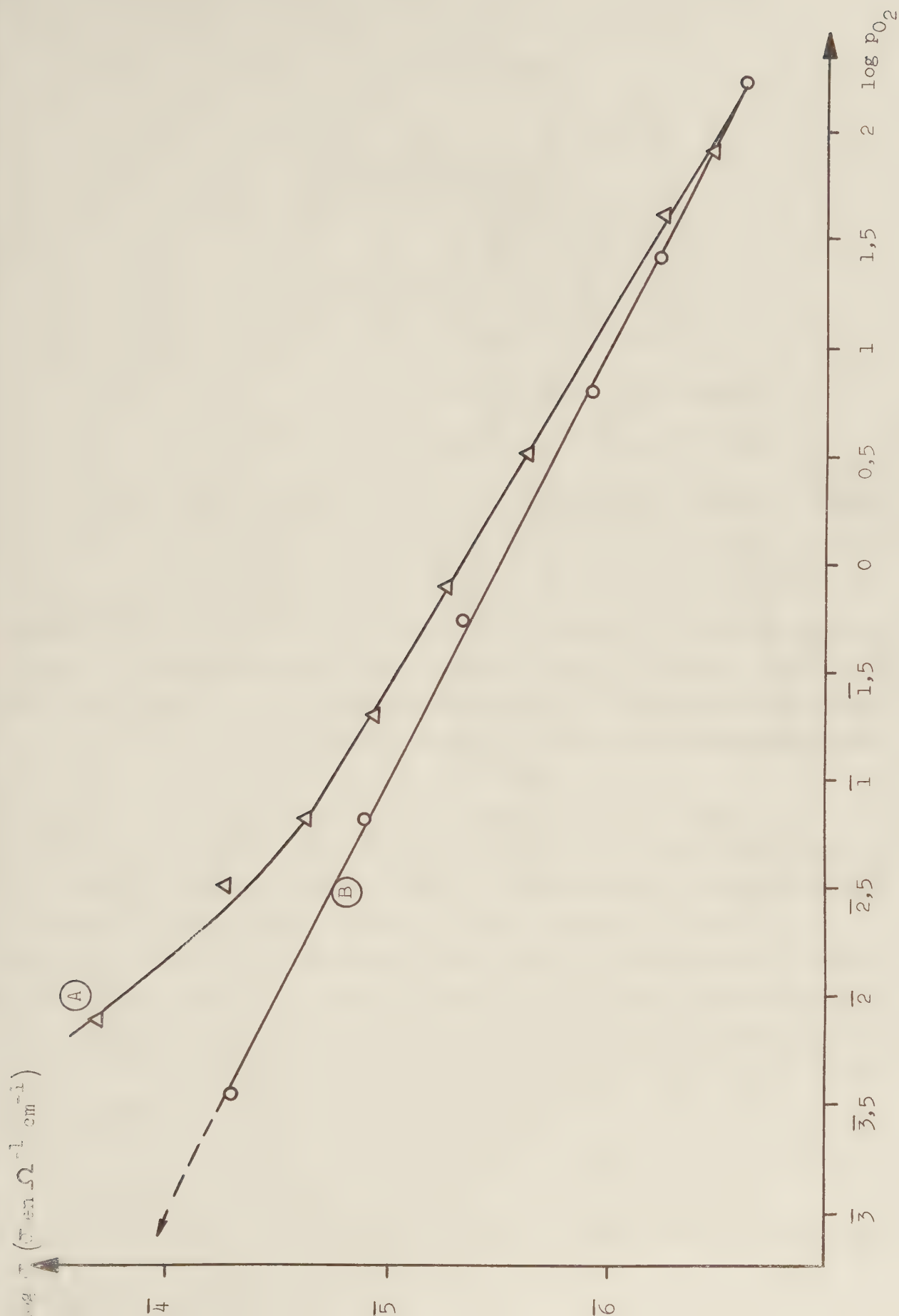


Figure 14

Tableau III

	Pression d'oxygène	
	3 mm Hg	160 mm Hg
$\log \sigma_1$	6,80	7,1
$\log \sigma_2$	3,50	4,50

L'équation [14] peut s'écrire :

$$\log \sigma = \log \frac{\sigma_2}{K} - 1/2 \log p_{O_2} \quad [16]$$

Puisque le terme $\log \sigma_2/K$ décroît lorsque la pression d'oxygène augmente, les variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log p_{O_2}$ ne sont pas linéaires du moins pour les faibles pressions, dans le cas de la courbe A de la figure 14.

Au contraire, si l'oxygène est évacué progressivement par paliers, une fois la pression maximum de 160 mm Hg atteinte, (courbe B), la valeur de σ_2 est alors minimum car elle correspond à une adsorption maximum d'oxygène sous forme irréversible. La proportionnalité entre $\log \sigma$ et $\log p_{O_2}$ est alors vérifiée même dans le domaine des faibles pressions.

$$b_2 = 150^\circ\text{C}$$

A 261°C , la courbe représentative des variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log p_{O_2}$ était une droite de pente peu différente de $- 1/2$, la conductivité étant mesurée pour des pressions croissantes ou décroissantes d'oxygène.

A 150°C les résultats obtenus lors de l'adsorption de l'oxygène (courbe A de la figure 15) ne sont plus superposables à ceux enregistrés lors de la désorption (courbe B de la figure 15) ce qui traduit une adsorption irréversible. Cependant la courbe A comme du reste la courbe B présentent encore une portion linéaire dans le domaine des pressions les plus fortes.

Pour cette température les valeurs de σ et σ_2 sont du même ordre de grandeur. Ce n'est donc plus l'équation [14] qui peut être appliquée car il n'est plus possible de négliger σ devant σ_2 , mais l'équation [13] .

S'il est admis que pour des valeurs décroissantes de p_{O_2} , seul l'oxygène adsorbé réversiblement se désorbe (courbe B de la figure 15), l'équation

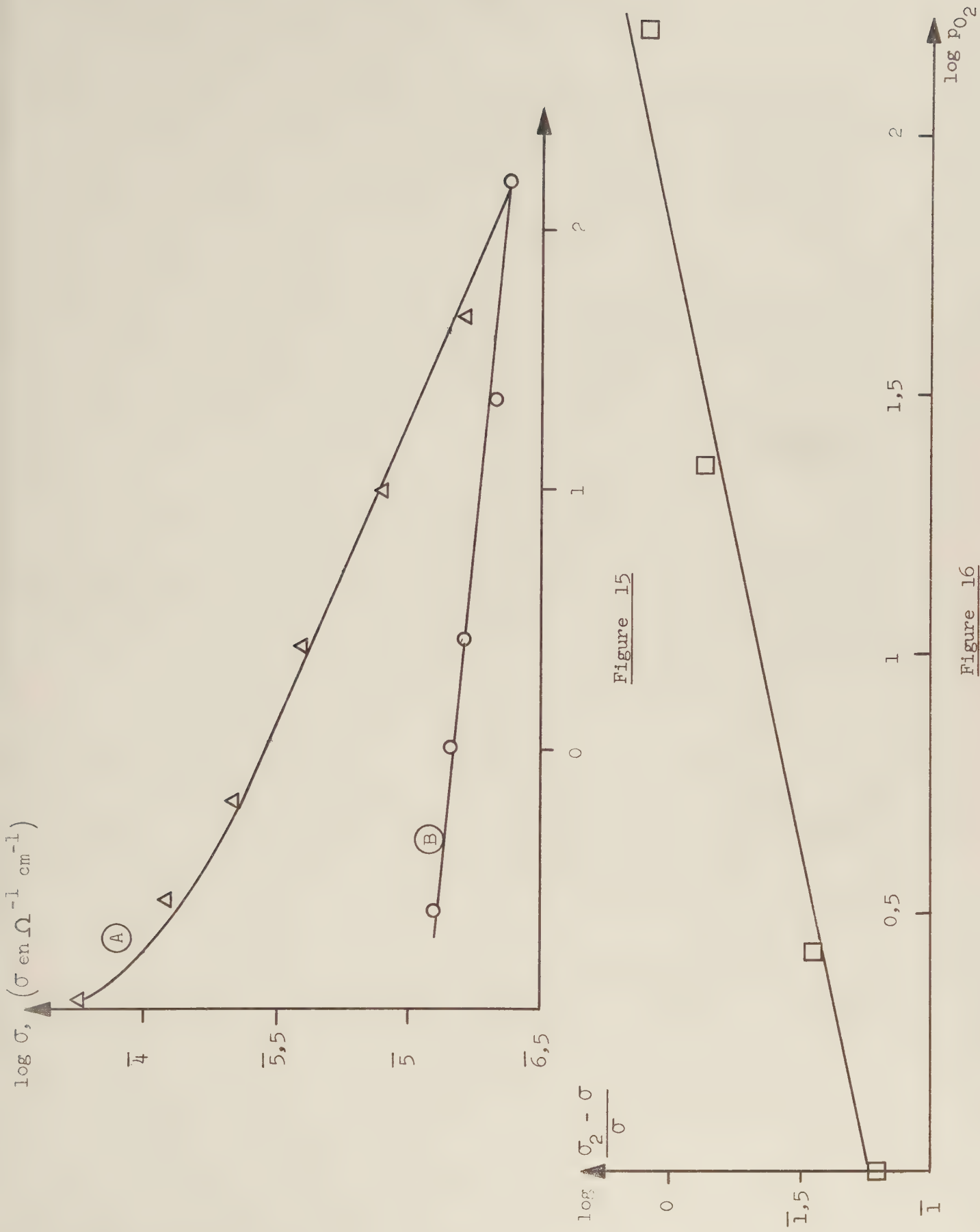


Figure 15

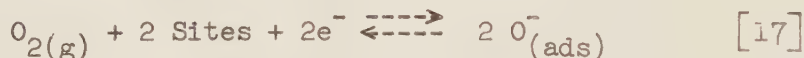
Figure 16

[13] s'applique. Les variations de $\log \frac{\sigma_2 - \sigma}{\sigma}$ en fonction de $\log p_{O_2}$, lors de la désorption, sont portées sur la figure 16. La droite moyenne obtenue a une pente égale à + 0,43. Par contre la pente de la droite B de la figure 15, représentative de l'équation [14] est égale à - 0,12 alors qu'une valeur voisine de - 0,5 aurait dû être trouvée si l'équation [14] avait été applicable.

A 150°C ce n'est donc plus l'équation [14] qui est vérifiée mais l'équation [13]. Enfin il est difficile d'interpréter la portion linéaire de la courbe A de la figure 15, de pente voisine de -0,5, car dans le cas où la pression d'oxygène croît par paliers, la valeur de σ_2 n'est plus constante et le phénomène n'est pas équilibré, une partie de l'oxygène restant adsorbé irréversiblement.

c - Interprétation des résultats

Les résultats précédents permettent d'envisager l'adsorption réversible d'une fraction de l'oxygène sous la forme $O_{(ads)}^-$. Cependant l'interaction d'un site de la surface et d'un électron avec l'oxygène n'est pas mise en évidence dans la démonstration précédente. Aussi, à la place de l'équation [9] il est préférable d'écrire :



Si θ est la fraction de la surface recouverte par $O_{(ads)}^-$, la fraction de la surface nue est $1 - \theta$ et la concentration en sites libres lui est proportionnelle. La concentration en $O_{(ads)}^-$ est proportionnelle à θ .

D'après le mécanisme de Langmuir, la vitesse d'adsorption v_1 de l'oxygène sous forme $O_{(ads)}^-$ est :

$$v_1 = k_1 p_{O_2} (1 - \theta)^2 [e^-]^2 \quad [18]$$

La vitesse de désorption v_{-1} est :

$$v_{-1} = k_{-1} \theta^2 \quad [19]$$

A l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales :

$$v_1 = v_{-1}$$

$$\theta = \frac{k_1^{1/2} p_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_1^{1/2} p_{O_2}^{1/2} [e^-]} \quad [20] \quad k_0^- = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

L'équation [20] peut être simplifiée. En effet la fraction de surface recouverte par l'oxygène étant faible (19, 37), il est possible de négliger $k_0^{-1/2} p_{O_2}^{1/2} [e^-]$ devant 1

$$\theta = k_0^{-1/2} p_{O_2}^{1/2} [e^-] \quad [21]$$

O_{ads}^- étant proportionnelle à θ ,

$$[O_{ads}^-] = C. \theta \quad [22]$$

$$[O_{ads}^-] = [e_2^-] - [e^-] = k (\sigma_2 - \sigma) \quad [12]$$

A 261°C $[e^-]$ est toujours très faible devant $[e_2^-]$. Les équations [21], [22] et [12] conduisent donc à la relation

$$\sigma = \frac{\sigma_2}{C. k_0^{-1/2}} p_{O_2}^{-1/2} \quad [23]$$

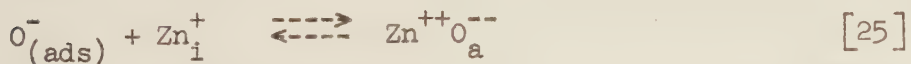
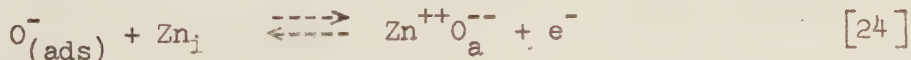
qui permet de retrouver l'équation [15]

$$\log \sigma = A - 1/2 \log p_{O_2} \quad [15]$$

L'intérêt de ce raisonnement plus complet apparaîtra lors de la discussion de l'adsorption compétitive de l'oxygène et du gaz carbonique sur les mêmes sites de la surface du solide.

L'adsorption réversible de l'oxygène à 261°C notamment sous la forme $O_{(ads)}^-$, qui permet d'expliquer la relation entre σ et $p_{O_2}^{1/2}$ lorsque la pression d'oxygène est supérieure à 0,1 mm Hg, ne suffit cependant pas à fournir une interprétation au phénomène observé à 261°C dans le cas de très faibles pressions d'oxygène (figure 11 A).

KOKES (36) admet une adsorption sous forme $O_{(ads)}^-$ mais dans une deuxième étape, cette espèce réagit avec Zn_i^+ ou Zn_i



L'étape [9] doit être rapide ce qui explique la brusque diminution de la conductivité électrique dès l'introduction de l'oxygène. L'étape [24]

au contraire serait lente car elle fait intervenir des ions ou des atomes de zinc interstitiels migrant de l'intérieur du cristal.

Kokes suggère qu'à 350°C l'espèce O^{--} est la plus stable mais ne peut se former qu'après l'espèce $O_{(ads)}^-$. Dans une première étape, la concentration en $O_{(ads)}^-$ augmente, parallèlement la conductivité électrique décroît et la pression d'oxygène diminue jusqu'à une certaine valeur ou elle n'est plus suffisante pour faire augmenter la concentration en $O_{(ads)}^-$, qui diminue alors lentement au profit de l'espèce O^{--} . La conductivité croît alors selon l'équation [24] sans que des quantités supplémentaires d'oxygène puissent venir s'adsorber sous la forme $O_{(ads)}^-$.

Si l'oxygène est introduit sous une pression suffisamment forte, la diminution de la concentration en $O_{(ads)}^-$ au profit de la concentration en O^{--} est toujours compensée par des molécules d'oxygène venant de la phase gazeuse. Une augmentation de la conductivité ne peut être alors observée.

D'après PEERS (39), la formation de O^{--} aux dépens des Zn_i non ionisés selon l'équation [24] est fortement improbable. L'augmentation de la conductivité est plutôt une conséquence de la diffusion des Zn_i excédentaires de l'intérieur du cristal vers la surface. Cette diffusion serait suffisamment rapide notamment sous l'influence du champ électrique créé par la chimisorption de l'oxygène pour rendre compte du phénomène observé (33, 58, 59, 60).

Si l'adsorption de l'oxygène à 261°C, non seulement sous la forme réversible $O_{(ads)}^-$ mais encore sous la forme atomique $O_{(ads)}$ est envisagée, une interprétation ne faisant intervenir ni la diffusion de Zn_i ni l'existence à cette température d'une espèce doublement chargée O^{--} , peut être donnée à l'augmentation de conductivité observée sur la figure 11A. En effet la diffusion d'ions Zn_i^+ de l'intérieur du cristal est peu probable à une température aussi basse et pour de faibles recouvrements par O_2 .

L'oxygène après sa dissociation peut exister sous les deux formes $O_{(ads)}^-$ et $O_{(ads)}$ adsorbées sur les sites S. Les vitesses d'adsorption sont données respectivement par les équations [26] et [27] :

$$v_1 = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_O)^2 [e^-]^2 \quad [26]$$

$$v_2 = k_2 p_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_O)^2 \quad [27]$$

et les vitesses de désorption par les équations [28] et [29]

$$v_{-1} = k_{-1} \theta_0^2 \quad [28]$$

$$v_{-2} = k_{-2} \theta_0^2 \quad [29]$$

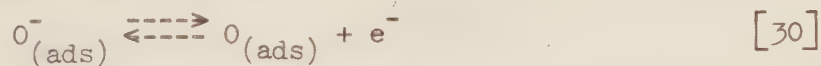
Il est rappelé que ce n'est que dans le cas où l'introduction de l'oxygène se fait sous une pression très faible, qui décroît ensuite pendant l'adsorption, que la variation de la conductivité en fonction du temps présente un minimum (figure 11A).

La forte concentration en électrons libres au début de l'introduction de ce gaz peut donner à v_1 une valeur élevée devant v_2 . Les premières quantités d'oxygène s'adsorbent donc sous une forme essentiellement ionique.

Pendant l'adsorption, p_{O_2} diminue (figure 11B) ainsi que $(1 - \theta_0^- - \theta_0^+)$. Mais la conductivité électrique décroît également car $[e^-]$ diminue. De ce fait v_1 décroît beaucoup plus rapidement que v_2 et pour une certaine valeur de la pression d'oxygène et de la conductivité, donc de la concentration en e^- , v_1 peut devenir égale à v_{-1} alors que v_2 qui diminue plus lentement que v_1 est encore supérieure à v_{-2} .

Si l'oxygène ne s'adsorbait que sous la forme $O_{(ads)}^-$, un équilibre s'établirait dès que $v_1 = v_{-1}$. La conductivité électrique, tout comme la pression du gaz, se stabiliseraient alors à une valeur minimum.

La chimisorption se produisant également sous la forme $O_{(ads)}$, si v_2 est supérieure à v_{-2} lorsque $v_1 = v_{-1}$, l'oxygène continue de s'adsorber sous cette forme atomique non chargée ce qui a pour conséquence de faire diminuer encore p_{O_2} . v_1 devient inférieure à v_{-1} . Il en résulte alors une désorption de $O_{(ads)}^-$ et sa réadsorption sous la forme $O_{(ads)}$



La concentration en électrons libres augmente donc et la conductivité électrique croît jusqu'à une certaine valeur pour laquelle

$$v_1 = v_{-1} \text{ et } v_2 = v_{-2}$$

Pour des pressions initiales d'oxygène plus élevées, la décroissance de la pression avec le temps est bien plus faible. Simultanément, la conductivité électrique ne passe pas par un minimum. La pression d'oxygène prend rapidement une valeur sensiblement constante, ce qui explique l'absence de transition entre les deux espèces chimisorbées.

Si l'expérience est réalisée à la température ambiante, la courbe

représentative des variations de $\log \sigma$ en fonction du temps, n'accuse en aucun cas un minimum. Ce fait peut être attribué à une décroissance plus rapide et moins importante qu'à 261°C de la pression d'oxygène bien que la pression initiale de ce gaz soit très faible (figures 12B et 13B).

Mais en même temps presque tout l'oxygène est adsorbé irréversiblement (tableau II). Il ne peut donc se désorber pour se réadsorber ensuite sous forme $O_{(ads)}$.

3°) Influence de la température et de la pression d'oxygène sur le signe de l'effet Seebeck

La méthode choisie pour l'élaboration des échantillons d'oxyde de zinc utilisés dans ce travail, conduit à un semi-conducteur de type n. (20). Il est cependant possible d'obtenir un oxyde de type p dans un certain domaine de températures (23) en modifiant les conditions de préparation.

L'influence de la température et de la pression d'oxygène sur le signe de l'effet Seebeck a été étudiée sur trois échantillons différents.

ZnO I obtenu par déshydratation à 110°C de $Zn(OH)_2$ et chauffage ultérieur sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) à 350°C

ZnO II préparé par chauffage dans l'air de $Zn(OH)_2$ à 400°C pendant 12 heures

ZnO III élaboré par chauffage dans l'air de $Zn(OH)_2$ à 850°C

Les trois oxydes sont ensuite refroidis à température ambiante, ZnO II et ZnO III dans l'air, ZnO I sous pression réduite.

Le tableau IV indique le signe de l'effet Seebeck de ces différents échantillons à température ambiante et à la température de leur élaboration.

Tableau IV

Echantillon	Signe de l'effet Seebeck	
	Température d'élaboration	Température ambiante
ZnO I	n (vide)	n (vide)
ZnO II	n (P.atm)	P (P.atm)
ZnO III	n (P. atm)	P (P. atm)

Seuls les échantillons qui ont été traités dans l'oxygène à haute température, accusent à 25°C à l'air le type P. Il a donc paru intéressant d'étudier le comportement de ces échantillons après évacuation de l'air à la température ambiante.

Si ZnO II est progressivement évacué, sa conductivité électrique diminue, puis croît lorsque la pression devient inférieure à 1 mm Hg environ (courbe A de la figure 17). Pour une pression de 10^{-6} mm Hg, le signe de l'effet Seebeck est devenu n. L'inversion se produit certainement pour la valeur de $P_{(air)}$ qui correspond au minimum de la courbe A de la figure 17.

Cimino et Coll. ont montré que pour leurs échantillons de ZnO, cette inversion avait lieu pour une pression voisine de 10^{-1} mm Hg (23).

Si ZnO II est ensuite maintenu pendant 12 heures sous vide et enfin soumis à l'influence de pressions croissantes d'air sa conductivité électrique diminue (courbe B de la figure 17) contrairement à ce qui a été observé par CIMINO et COLL. (23).

Le caractère n est d'abord conservé pour des pressions d'air croissantes. Cependant, si l'échantillon est ensuite maintenu pendant 48 heures sous une pression de 760 mm Hg d'air, le signe p est à nouveau observé.

Enfin le chauffage à des températures croissantes sous 760 mm Hg d'air des échantillons ZnO II et ZnO III, préalablement refroidis jusqu'à la température ambiante après leur élaboration et présentant de ce fait le signe p, a pour effet d'inverser le signe de l'effet Seebeck à une température voisine de 120°C.

La possibilité d'une conductivité de surface de type p, dans le cas d'un échantillon de ZnO soumis à l'influence de l'oxygène, a été étudiée théoriquement par KRUSEMEYER et THOMAS (40).

Ces auteurs ont montré que l'oxygène en s'adsorbant a pour effet d'appauvrir en porteurs de courant une surface initialement de type n. Une augmentation de la pression d'oxygène entraîne une diminution de la concentration en électrons quasi libres et par conséquent de la conductivité électrique.

La chimisorption de l'oxygène provoque la courbure des bandes du semi-conducteur au voisinage de la surface. Lorsque la limite supérieure de la bande de valence se rapproche suffisamment du niveau de Fermi, des électrons peuvent passer directement de la bande de valence sur les molécules d'oxygène.

Les trous quasi libres ainsi formés contribuent alors à la conductivité de surface qui est de ce fait du type P. Une diminution de la pression d'oxygène fait alors décroître la concentration en trous sur la surface et parallèlement la conductivité électrique décroît alors que le signe de l'effet Seebeck s'inverse (Courbe A de la figure 17).

Comme la vitesse d'adsorption de l'oxygène est faible à la température ambiante il faut maintenir ensuite l'échantillon pendant au moins 48 heures dans l'air pour que le type p réapparaisse.

En résumé, l'oxyde de zinc peut être semi-conducteur de type n à excès de zinc s'il est préparé à température élevée sous pression réduite, ou semi-conducteur de type p, à la température ambiante, si son élaboration a été effectuée en atmosphère d'oxygène.

La chimisorption de ce gaz peut conduire à différentes espèces adsorbées, les unes chargées négativement, les autres électriquement neutres. En dessous de 300°C , l'oxygène ionisé se présente certainement sous la forme $\text{O}_{(\text{ads})}^-$. La relation entre la conductivité électrique et $\text{pO}_2^{1/2}$ ne peut être interprétée autrement. D'après les travaux de W. DOERFFLER et K. HAUFFE (38) l'espèce $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ pourrait également exister mais dans ce cas la conductivité électrique serait directement proportionnelle à la pression d'oxygène, ce résultat a été effectivement obtenu mais pour des oxydes dopés au Li (20).

III - Chimisorption de l'oxyde de carbone

La chimisorption de l'oxyde de carbone par ZnO à température ambiante est un phénomène instantané et réversible, mettant en jeu une chaleur d'adsorption de 10 à 14 k cal/mole (41).

A haute température, cette chimisorption qui joue un rôle important dans la réaction d'oxydation catalytique de ce gaz a cependant été moins étudiée et de nombreuses divergences existent entre les différents résultats (42, 43, 55, 56, 57).

L'existence de deux types de chimisorption suivant la température est cependant généralement admise.

1°) Influence de la température

La chimisorption de l'oxyde de carbone par ZnO doit pouvoir être contrôlée par des mesures de résistance électrique lorsque celle-ci varie avec l

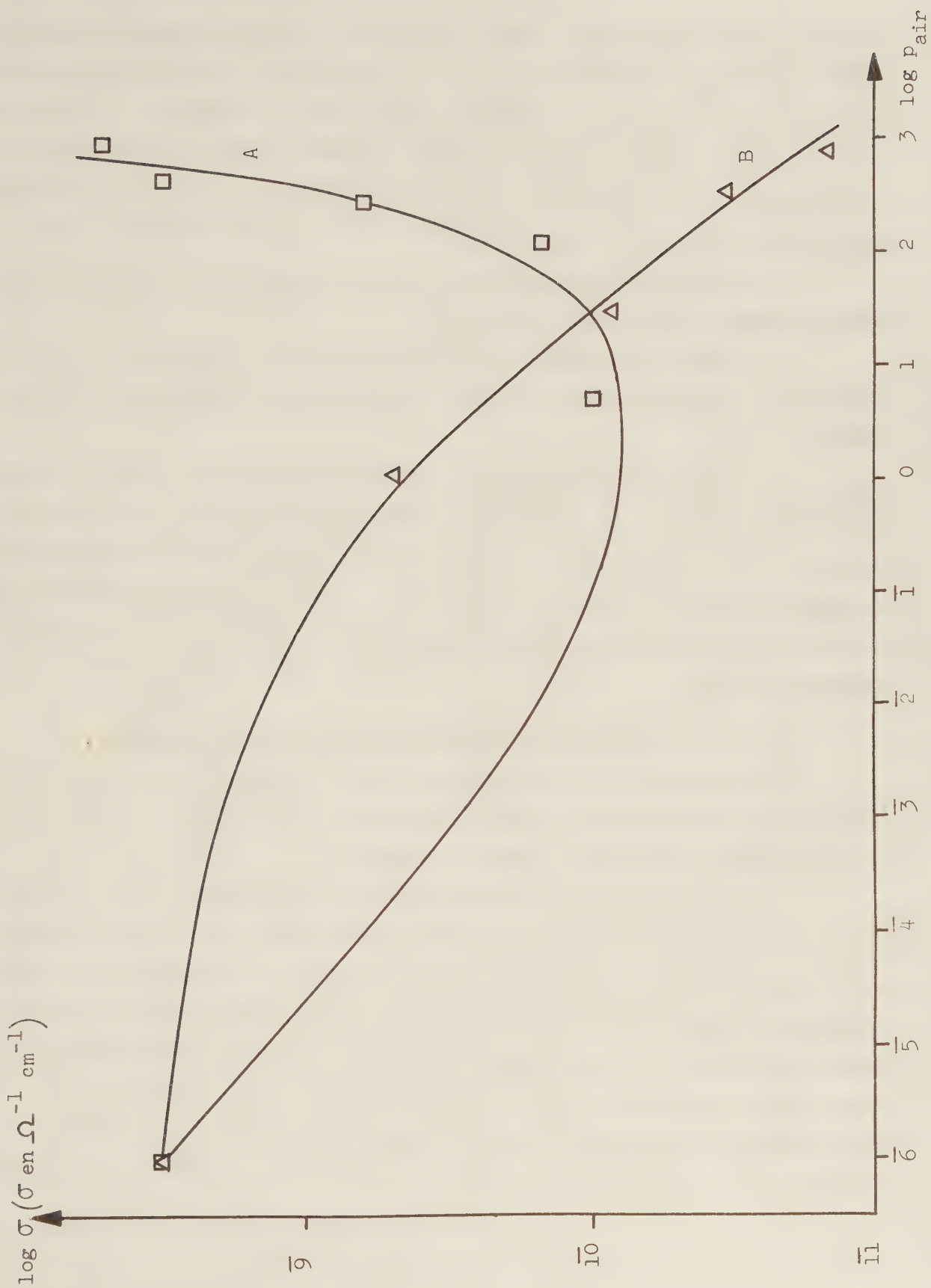


Figure 17

sorption. Les échantillons d'oxyde de zinc sont obtenus comme précédemment par deshydratation de l'hydroxyde à 110°C et activation à 350°C sous pression réduite (10^{-6} mm Hg). Un tel traitement a pour effet d'augmenter la conductivité électrique de l'échantillon qui est ensuite soumis à différentes températures, à l'action de l'oxyde de carbone sous une pression de 3 mm Hg. Une augmentation supplémentaire de la conductivité est alors observée mais seulement pour des températures supérieures à 50°C.

Au dessus de 180°C l'analyse spectrographique de la phase gazeuse indique l'apparition du gaz carbonique.

La figure 18 représente le logarithme de la conductivité électrique observée à l'équilibre, en fonction de $1000/T$ pour des températures croissantes.

Aucune signification ne peut être attribuée dans ce cas à l'énergie apparente d'activation de conductivité calculée à partir de la pente de la courbe de la figure 18. En effet l'augmentation de la conductivité électrique ne dépend pas uniquement de l'élévation de la température, mais également de la quantité d'oxyde de carbone chimisorbé et de l'importance de la réduction de la surface. Ces deux phénomènes pouvant varier dans tout le domaine de température étudié.

2°) Influence de la pression de l'oxyde de carbone

L'influence de la pression de CO sur la conductivité électrique de l'échantillon a été étudiée à 150°C, température pour laquelle l'oxyde de zinc n'est pas encore réduit par l'oxyde de carbone.

Le gaz est introduit sous des pressions croissantes, et la valeur de la conductivité est notée à l'équilibre. La courbe de la figure 19 représente les variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log p_{CO}$. La chimisorption par ZnO de l'oxyde de carbone qui est un donneur d'électrons n'est certainement pas purement ionique (44). Il est donc impossible de faire correspondre à une molécule adsorbée, un certain nombre d'électrons libérés. La pente de la droite (figure 19) qui est égale à 0,14 ne permet pas de conduire par conséquent à un raisonnement comparable à celui qui s'était révélé fructueux dans le cas de l'oxygène.

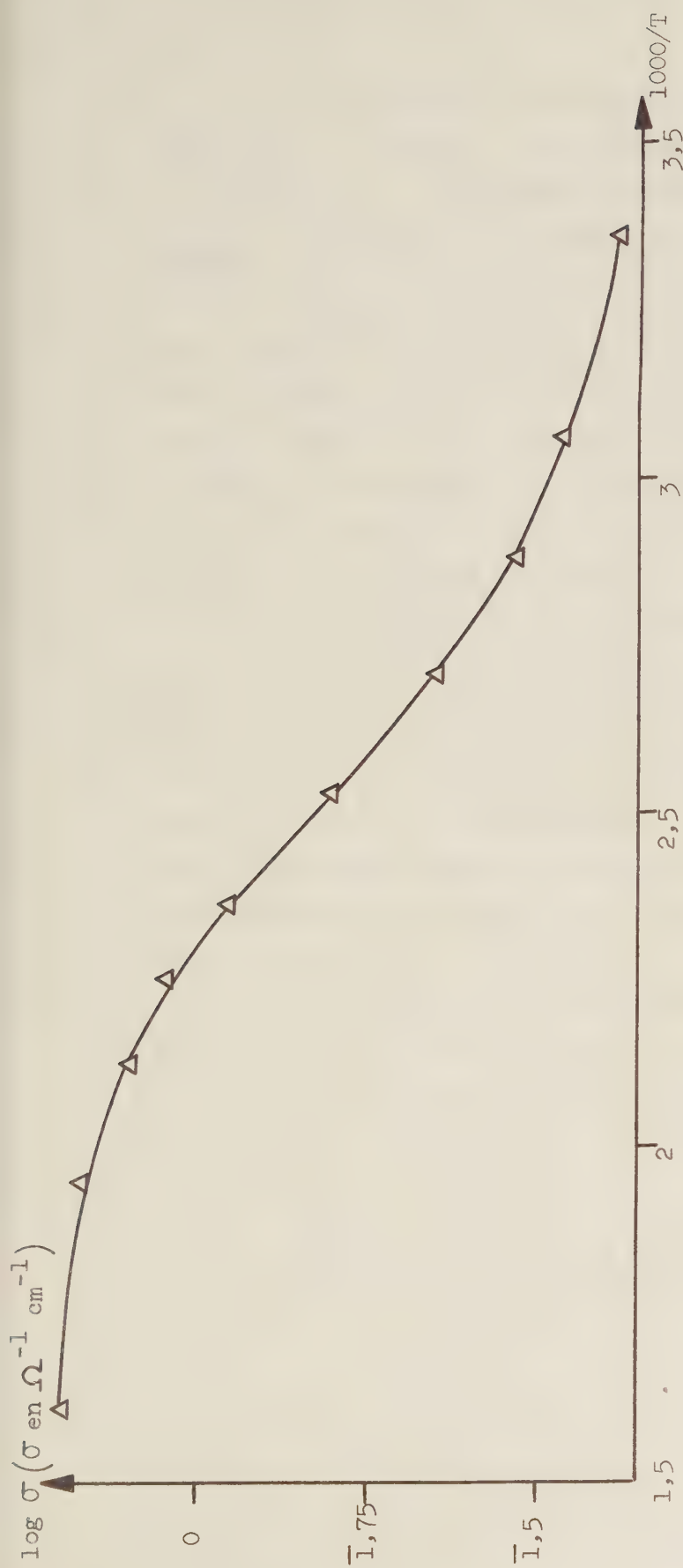


Figure 18



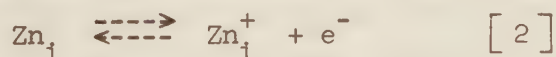
Figure 19

Contrairement à ces travaux les résultats de WINTER (24) et de NAGARJUNAU (47), montrent que l'adsorption de CO à haute température ne conduit pas forcément à sa transformation en gaz carbonique et que l'oxyde de carbone peut à la désorption être récupéré sous la forme initiale. De plus d'après KUBOKAWA (48) la chimisorption de CO à 350°C est entièrement réversible.

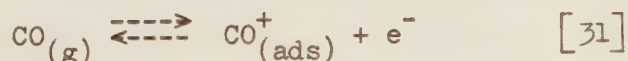
L'étude de l'influence de CO à 261°C nous a permis de mettre en évidence l'apparition de CO₂ dans la phase gazeuse mais cette réduction de la surface de l'oxyde de zinc n'est pas suffisante pour conférer à l'échantillon le caractère métallique qui est obtenu par chauffage sous pression réduite à 450°C. En effet, en atmosphère de CO, aucun dépôt de zinc métallique n'est obtenu sur les parois froides de la cellule. De plus, au cours des refroidissements de l'échantillon, une légère diminution de la conductivité électrique est observée, ce qui est caractéristique d'un comportement encore semi-conducteur.

La désorption du CO₂ formé à la surface est certainement instantanée (Chapitre III, IV). Il est donc probable que l'échantillon de ZnO soumis à l'influence de CO au dessus de 180°C est partiellement réduit en surface par ce gaz, le CO₂ formé se désorbant aussitôt. Parallèlement, la chimisorption réversible observée par KUBOKAWA peut avoir lieu. En effet, lorsque le CO est évacué, une légère diminution de la conductivité électrique est enregistrée à toute température supérieure à 50°C alors qu'une augmentation était produite sous l'action de CO.

La variation de σ étant faible sous l'influence de l'oxyde de carbone, il est probable que l'adsorption soit essentiellement covalente. Si les sites occupés par CO_(ads) sont des ions Zn₁⁺, l'ionisation secondaire selon l'équation [2] expliquerait la faible augmentation de la conductivité



La formation de CO_(ads)⁺ qui a souvent été admise (61, 62, 63) aurait dû conduire à des variations de σ bien supérieures à celles enregistrées dans notre travail



Au dessous de 50°C, si l'adsorption de CO_(g) a lieu à la fois sur les sites Zn₁ et Zn₁⁺, aucun déplacement de l'équilibre [2] n'intervient. Cela peut expliquer l'absence de variations de la conductivité électrique de ZnO

soumis à l'action de l'oxyde de carbone.

IV - Chimisorption du gaz carbonique

Les résultats relatifs à l'influence de la chimisorption de CO_2 , sur la conductivité électrique d'un échantillon de ZnO , sont peu nombreux.

A température ambiante une atmosphère de gaz carbonique n'influence pas la concentration en électron de conductivité (46), tandis qu'à haute température elle semble la faire diminuer (51). Dans ce dernier cas la chimisorption de ce gaz est réversible d'après KUBOKAWA (43).

La chaleur d'adsorption de CO_2 sur ZnO est d'environ 10 Kcal/mole à température ambiante (43, 52, 53, 54), tandis qu'à 300°C ou 400°C des valeurs plus élevées, voisines de 30 Kcal/mole sont observées.

Certains travaux mettent en évidence l'existence de deux types distincts de sites pour la chimisorption de CO_2 par ZnO (43). La concentration en électrons de conductivité semble être différemment affectée suivant les sites occupés (51).

Influence de la température et de la pression.

La chimisorption du gaz carbonique, sous des pressions inférieures à 200 mm Hg, n'exerce sur la conductivité électrique d'un échantillon d'oxyde de zinc préalablement activé sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) à 350°C , aucune influence appréciable dans tout le domaine de température inférieure à la température d'activation.

MATSUSHITA et NAKATA (51) ont montré par spectrographie infra rouge, que l'adsorption de CO_2 à température ambiante sur des ions O^{--} du réseau de ZnO conduit à la formation de CO_3^{--} . Ce résultat n'est pas en désaccord avec l'absence de variations de la conductivité électrique observée dans notre travail. Ces mêmes auteurs admettent l'existence à 200°C de l'ion CO_2^- lié à un atome de zinc de la surface, mais dans ce cas la capture d'un électron quasi libre devrait conduire à une diminution de la conductivité, ce qui n'est pas observé dans notre travail.

Les résultats du chapitre III permettent d'envisager la chimisorption compétitive de l'oxygène et du gaz carbonique sur les mêmes sites, donc sur des ions Zn_1^+ ou atomes Zn_1^0 (ou sur des lacunes anioniques $\square$ ou $\boxminus$) et non pas sur les ions O^{--} avec la formation d'ions CO_3^{--} .

Chapitre III

INTERACTION DES GAZ

=====

L'influence des gaz purs : oxygène, oxyde de carbone et gaz carbonique, sur la conductivité électrique d'un échantillon d'oxyde de zinc préalablement dégazé à 350°C sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) a été étudiée dans le chapitre précédent.

Dans certaines conditions, la concentration en électrons de conductivité n'était pas influencée par la chimisorption. L'absence de caractère ionique de la liaison entre la molécule et la surface du solide était alors évidente. Mais excepté ce renseignement les mesures de conductivité électrique ne permettaient plus de suivre la chimisorption du gaz en fonction du temps ou de la pression. D'autre part aucune information précise n'était la plupart du temps fournie quant à la nature des sites occupés par la molécule, renseignement qui est d'un intérêt évident dans l'étude du mécanisme d'une réaction catalytique.

Les espèces chimisorbées qui se forment sur la catalyseur au contact des gaz pris séparément ne sont pas nécessairement celles qui sont actives au cours de la réaction.

Dans ce deuxième cas, la surface de l'échantillon est soumise non pas à l'action isolée mais simultanée des différents gaz. Il est donc possible que des interactions se produisent entre les molécules chimisorbées, ou entre une espèce adsorbée et la phase gazeuse et que des espèces chimiques nouvelles puissent prendre naissance.

Même si le gaz adsorbé le premier est sans influence sur la conductivité électrique, il est permis d'espérer que son interaction avec le second gaz qui, adsorbé isolément, fait varier la conductivité, peut apporter quelque lumière sur la nature de l'espèce engendrée et sur celle des sites de la surface intervenant dans cette interaction.

Pour ces raisons, le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence de l'adsorption successive ou simultanée des différents gaz de la réaction d'oxydation de CO, sur la conductivité électrique de ZnO.

I - Influence de l'oxyde de carbone sur la conductivité électrique d'un échantillon de ZnO préalablement traité dans l'oxygène.

La conductivité électrique d'un échantillon de ZnO préalablement activé sous vide à 350°C croît légèrement sous l'influence de CO pur si la température est supérieure à 50°C. Au dessous de cette valeur, l'oxyde de carbone ne modifie pas la concentration de ZnO en électrons de conductivité. Enfin, au dessus de 180°C, l'apparition de gaz carbonique traduit la réduction partielle de la surface de l'échantillon.

Au cours de la réaction d'oxydation de CO à 261°C, le catalyseur est soumis à l'action simultanée de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, l'oxygène exerçant une action oxydante, le CO ayant au contraire un effet réducteur.

L'influence des gaz purs sur une surface "réduite" a été examinée dans le chapitre II. Il est donc indispensable d'étudier auparavant l'action de CO sur un échantillon soit préalablement activé et traité ensuite dans l'oxygène, c'est à dire contenant en surface des ions $O_{(ads)}^-$, soit élaboré directement dans l'oxygène et de ce fait sensiblement stoechiométrique.

1°) Echantillon de ZnO activé sous vide à 350°C et traité ensuite dans l'oxygène

a - Influence de la température

L'échantillon est activé à 350°C sous 10^{-6} mm Hg. Il est ensuite refroidi jusqu'à la température choisie pour l'introduction ultérieure de l'oxyde de carbone, et traité dans l'oxygène sous une pression de 3 mm Hg jusqu'à ce que l'équilibre de conductivité électrique soit atteint. Le gaz est alors évacué pendant 15 minutes et l'échantillon est soumis à l'action de l'oxyde de carbone sous une pression de 3 mm Hg.

La conductivité électrique est suivie en fonction du temps. L'allure des courbes $\log \sigma = f(\text{temps})$ est celle indiquée sur la figure 20 relative à l'expérience effectuée à 125° C.

Quelle que soit la température, l'introduction de CO est responsa-

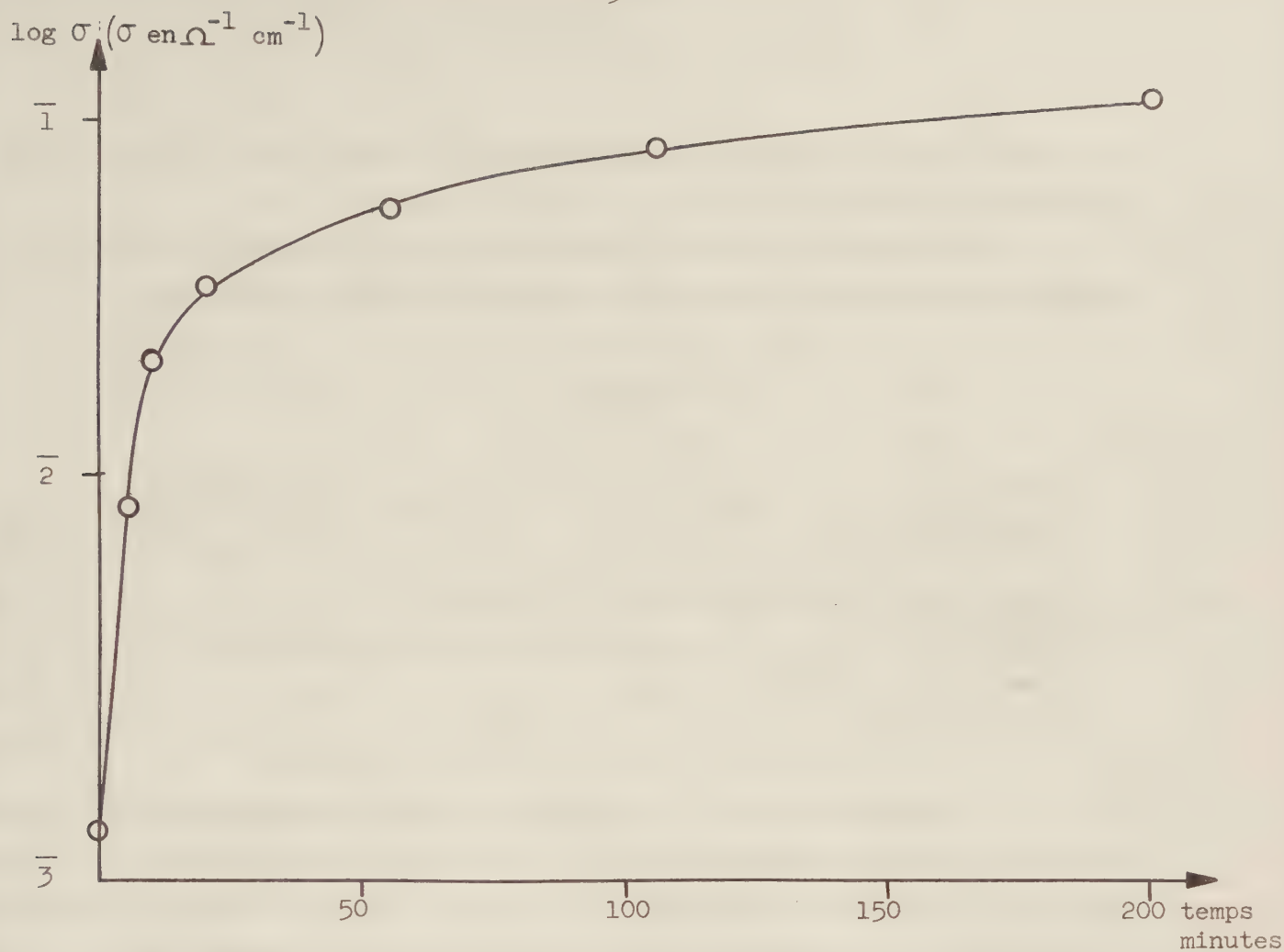


Figure 20

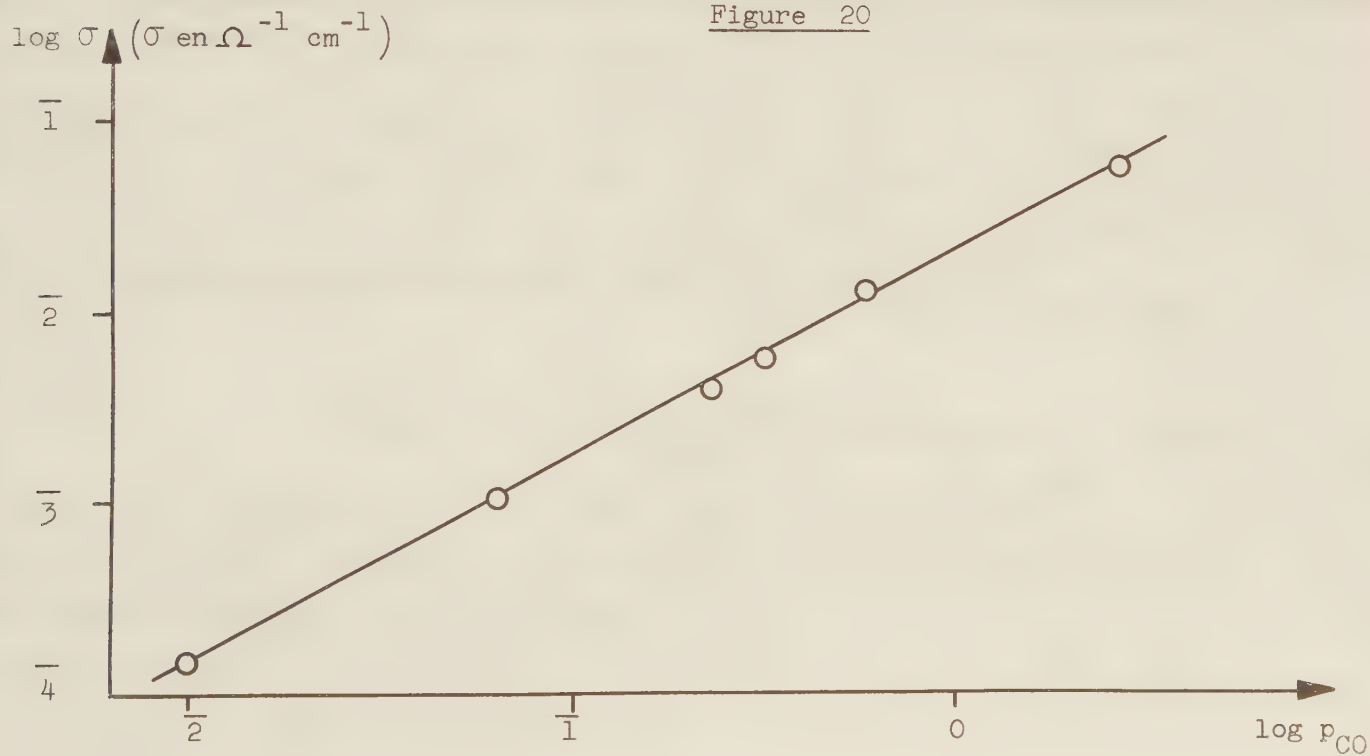


Figure 21

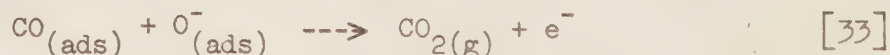
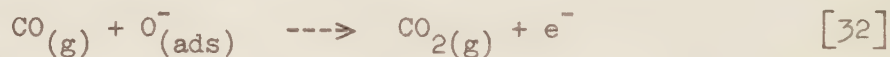
ble d'une rapide augmentation de la conductivité même pour des températures inférieures à 50°C.

Les valeurs de $\log \sigma$ à l'équilibre enregistrées dans l'oxyde de carbone aux différentes températures sont portées dans le tableau V.

Tableau V

Température	27°C	125° C	140°C	201°C	260°C
$\log \sigma$ avant l'introduction de CO	3,50	3,06	4,50	4	3,50
$\log \sigma$ après l'introduction de CO	2,52	1,26	1,36	1,69	0,03

L'action de CO sur un échantillon activé, ne contenant pas d'oxygène adsorbé, ne provoque aucune variation de la conductivité électrique au dessous de 50°C. L'augmentation enregistrée dans le cas de l'oxyde de zinc préalablement traité dans O_2 ne peut donc être attribuée qu'à l'interaction de l'oxygène adsorbé et de l'oxyde de carbone selon les équations :



A la température ambiante, l'absence de CO_2 dans le piège semble indiquer que ce gaz reste adsorbé.

b - Influence de la pression de CO

b_1 : 261°C

Même pour de très faibles pressions de CO, voisines de 10^{-3} mm Hg, l'augmentation de la conductivité est rapide. Sa valeur à l'équilibre, atteinte au bout de 30 minutes environ, est très proche de celle enregistrée pour l'échantillon sous vide, avant l'introduction de l'oxygène, quelle que soit la pression de CO. La présence de CO_2 dans le piège est alors observée.

$b_2 : \underline{150^\circ\text{C}}$

Pour chaque introduction, le CO est laissé en contact avec l'échantillon pendant 15 heures. La pression de CO et la conductivité sont enregistrées à l'équilibre. La figure 21 représente les variations de $\log \sigma$ en fonction de $\log P_{\text{CO}}$. La droite obtenue a une pente égale à 1. Pour cette température, l'apparition de CO_2 n'est pas décelée dans le piège.

Ainsi à 261°C tout ion $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ formé initialement sous l'action de l'oxygène réagit avec CO pour donner $\text{CO}_{2(\text{g})}$. A 150°C au contraire cette réaction n'est que partielle car la quantité de $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ enlevée dépend de P_{CO} .

2°) Echantillon de ZnO élaboré dans l'oxygène sous 160 mm Hg à la température d'introduction de CO

a - 261°C

L'échantillon est préparé par chauffage de ZnO à 261°C dans l'oxygène sous une pression de 160 mm Hg ce qui lui confère une conductivité très faible, voisine de $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Le gaz est chassé rapidement avant l'introduction de CO sous une pression de 3 mm Hg. La conductivité croît alors en quelques minutes jusqu'à des valeurs indépendantes de P_{CO} et voisines de celles observées après l'activation sous vide ($10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Dans le cas de l'oxyde de zinc élaboré directement dans l'air il n'existe pas d'ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ mais des ions normaux O^{--} du réseau. Ces ions semblent donc réagir avec CO à 261°C . Il en résulte le même oxyde non stoechiométrique que celui préparé par activation sous vide. Le CO_2 formé est retrouvé dans le piège et ne limite pas par conséquent l'action de CO.

b - 150°C

L'introduction de CO provoque une augmentation de la conductivité infiniment moins importante qu'à 261°C . Sa valeur limite dépend de la pression du gaz (tableau VI). Les ions O^{--} ne réagissent pas ou peu avec CO. L'oxyde reste sensiblement stoechiométrique. L'absence de CO_2 dans le piège indique que ce gaz, éventuellement formé, ne se désorbe pas.

Tableau VI

pression de CO	10^{-6}	3 mm Hg	100 mm Hg
log σ	$\overline{13,980}$	$\overline{12,098}$	$\overline{11,688}$

3°) Discussion des résultats

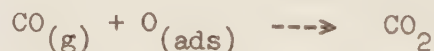
Quelle que soit la température, l'action de CO est responsable d'une rapide augmentation de la conductivité électrique de l'échantillon d'oxyde de zinc préalablement activé puis traité par l'oxygène et contenant de ce fait des ions $O_{(ads)}^-$ en surface.

A 261°C la conductivité limite est indépendante de P_{CO} ce qui semble indiquer que tous les $O_{(ads)}^-$ ont réagi pour donner $CO_{2(g)}$. A 150°C au contraire, la relation de proportionnalité existant entre σ et P_{CO} (figure 21) montre que la réaction n'est que partielle. Le gaz carbonique formé reste adsorbé et la concentration en $CO_{2(ads)}$ dépend de P_{CO} .

Dans le cas de l'oxyde de zinc élaboré directement dans l'air, la réaction à 261°C des ions O^{--} du réseau avec CO, conduit à la formation de CO_2 qui est retrouvé dans le piège. L'action de CO à cette température est alors comparable à l'activation de l'échantillon d'oxyde de zinc sous vide à 350°C.

A 150°C, ZnO stoechiométrique soumis à l'influence de $CO_{(g)}$ reste sensiblement stoechiométrique. Les ions O^{--} du réseau ne réagissant pas ou peu avec l'oxyde de carbone.

S'il est admis que l'oxygène s'adsorbe sous les deux formes $O_{(ads)}^-$ et $O_{(ads)}$ comme cela a été envisagé dans le chapitre II, l'action de $CO_{(g)}$ sur un échantillon préalablement traité par O_2 à 150°C et à 261°C pourrait conduire à l'interaction de $CO_{(g)}$ et de $O_{(ads)}$



L'augmentation de la conductivité serait alors due au déplacement vers la gauche de l'équilibre



II - Influence du gaz carbonique sur la conductivité électrique d'un échantillon de ZnO préalablement traité dans l'oxygène

Quelle que soit la température, le gaz carbonique est sans action appréciable sur la concentration en électrons de conductivité d'un échantillon de ZnO activé à 350°C sous pression réduite (chapitre II).

Il nous a paru par conséquent intéressant d'étudier l'influence du gaz carbonique sur un échantillon activé, ayant ensuite adsorbé de l'oxygène. L'action de CO_2 sur les ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ de la surface pourrait dans ce cas conduire soit à la formation d'ions complexes comme cela a été observé pour Cu_2O , NiO ou CoO (19) soit au déplacement des ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ primitivement formés et se manifester par des variations de la conductivité.

L'action de CO_2 s'est révélée différente suivant la température. Après l'activation sous vide à 350°C l'échantillon est refroidi jusqu'à la température désirée, et l'oxygène introduit sous une pression de 3 mm Hg. La lecture de la conductivité à l'équilibre, précède l'introduction de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ sous une pression de 100 mm Hg sans que l'oxygène soit évacué.

Trois températures ont été explorées : 25°C, 130°C et 260°C.

1°) Influence de la température

a - 25°C et 130°C

La conductivité électrique qui décroît jusqu'à des valeurs faibles sous l'influence de l'oxygène, diminue encore légèrement dès l'introduction du gaz carbonique (figure 22).

Cette décroissance de σ pourrait être attribuée au déplacement de la droite vers la gauche de l'équilibre



si la concentration en Zn_1 susceptibles de s'ioniser diminue, par suite de l'adsorption de CO_2 sur ces sites.

Il a été déjà indiqué que le gaz carbonique est sans influence sur la conductivité électrique d'un échantillon préalablement activé sous vide (chapitre II). La concentration en électrons quasi libres $[e_0]$ est alors élevée et

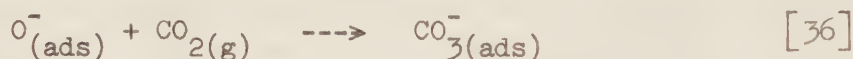
n'est que peu affectée par le déplacement de l'équilibre [2] qu'entraîne l'adsorption de CO_2 .

Au contraire si la chimisorption de l'oxygène précède celle du gaz carbonique la concentration en électrons quasi libres est alors très faible et le déplacement de l'équilibre [2] peut avoir une répercussion importante sur $[e^-]$, entraînant ainsi une diminution mesurable de la conductivité électrique.

La mise en évidence par différents auteurs (37, 50, 51) d'un ion carbonate formé par action de CO_2 sur ZnO impose d'envisager la formation d'un tel complexe par interaction des $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ et de $\text{CO}_{2(\text{g})}$. La capture d'un électron quasi libre selon l'équation [35] ci-après, pourrait expliquer la diminution de la conductivité de la figure 22.



La formation d'ion bicarbonate $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$, selon l'équation [36] ci-après n'aurait donné lieu à aucune variation de σ .



Mais la figure 22 montre que sous l'influence du gaz carbonique, la conductivité décroît seulement de $1,78 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ alors que la chimisorption préalable de l'oxygène la fait passer de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $1,78 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Une si faible variation peut être difficilement attribuée à l'équation [35] qui aurait dû provoquer une forte diminution de $[e^-]$. Elle traduit plutôt un phénomène secondaire résultant du recul de l'ionisation représentée par l'équation [2].

b - 261°C

Contrairement à ce qui était observé à 25°C et 130°C, la conductivité croît dès l'introduction des premières fractions de CO_2 pour atteindre une nouvelle valeur constante. (figure 23). Le mélange carboglace acétone qui servait à piéger les vapeurs de mercure et les gaz condensables à - 80°C. est alors remplacé par de l'azote liquide. Le CO_2 dont la tension de vapeur saturante n'est que de 10^{-8} mm Hg à - 195°C est aussitôt condensé.

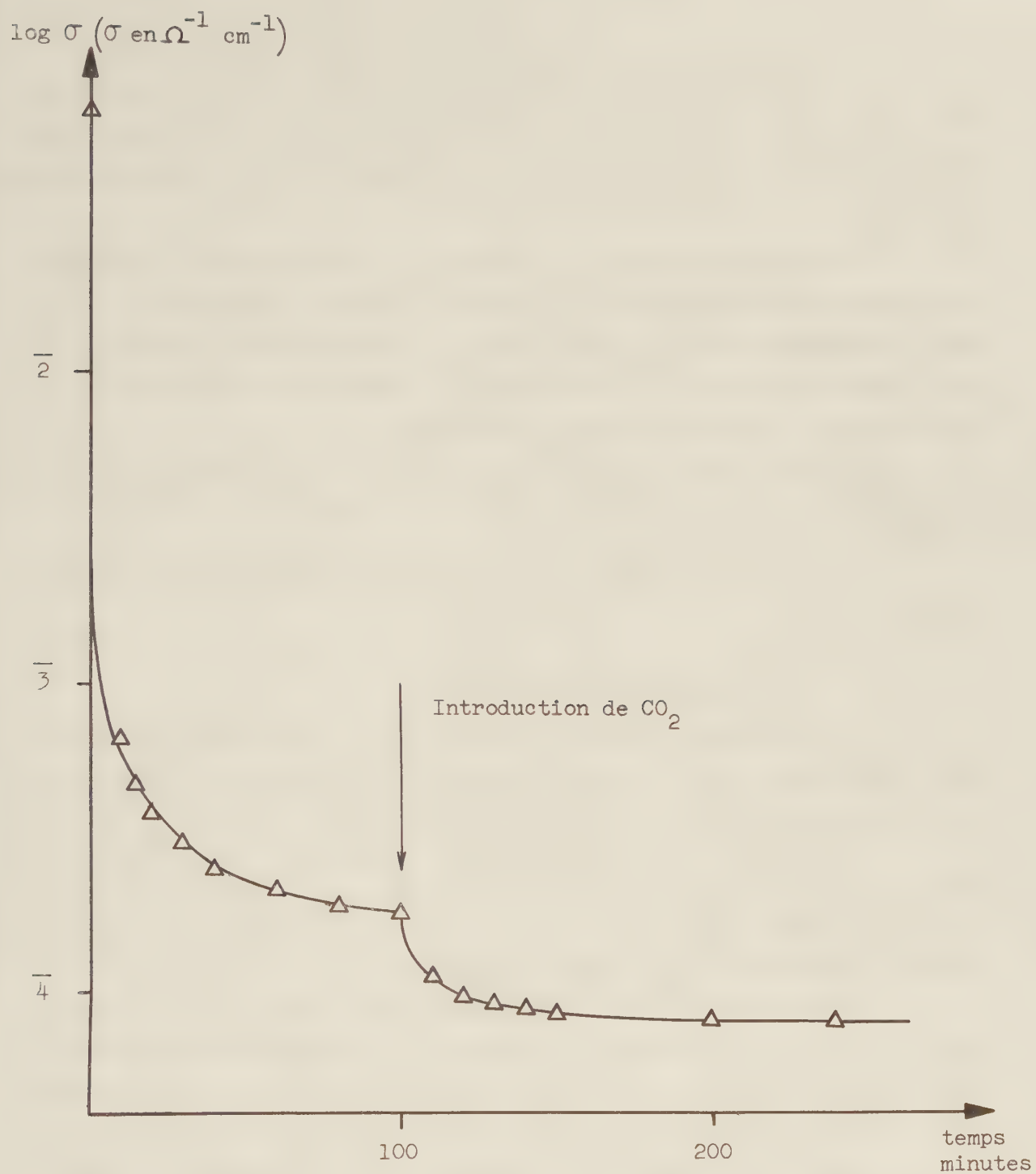


Figure 22

La phase gazeuse n'est alors composée que d'oxygène qui seul exerce son influence sur la surface de l'échantillon. Une rapide diminution de la conductivité est enregistrée et sa valeur limite est voisine de celle observée après l'introduction initiale de l'oxygène sur le catalyseur activé (figure 23).

L'interaction des $O_{(ads)}^-$ et de $CO_{2(g)}$ conduisant à la formation d'un complexe électriquement neutre, avec libération d'électrons, ou le simple déplacement des $O_{(ads)}^-$ par le $CO_{2(g)}$ s'adsorbant sur les mêmes sites que l'oxygène, pourraient rendre compte de l'augmentation de la conductivité électrique sous l'influence du gaz carbonique.

Lorsque ce gaz est condensé, la désorption de $CO_{2(ads)}$ libérerait des sites de la surface permettant ainsi à de l'oxygène de se chimisorber à nouveau sous la forme $O_{(ads)}^-$.

Une diminution rapide de la conductivité électrique est alors observée.

2°) Discussion des résultats

La chimisorption du gaz carbonique par un échantillon d'oxyde de zinc préalablement activé, ne peut être mise en évidence par des mesures de la conductivité électrique dont aucune variation n'est observée (chapitre II).

De nombreux auteurs ont cependant enregistré par des méthodes volumétriques une adsorption de CO_2 (43, 52, 53, 54, 61, 62). Il ressort de notre travail que cette adsorption est de nature non ionique bien que ce gaz soit un accepteur d'électrons, tout comme l'oxygène.

La situation est par contre différente dans le cas de l'oxyde de zinc activé et puis traité dans l'oxygène à des températures inférieures à $130^\circ C$. En effet la chimisorption du gaz carbonique sur une surface oxygénée fait décroître la conductivité à $25^\circ C$ et notamment à $130^\circ C$ (figure 22).

Cette décroissance est interprétée par le déplacement de l'équilibre [2] dans le sens d'une diminution de la concentration en électrons quasi libres, sous l'influence de CO_2 . Cette concentration étant très faible dans le cas d'un échantillon prétraité par l'oxygène, elle peut être fortement modifiée sous l'action du gaz carbonique et donner lieu à une variation mesurable de la conductivité électrique. Cependant cette diminution est très faible

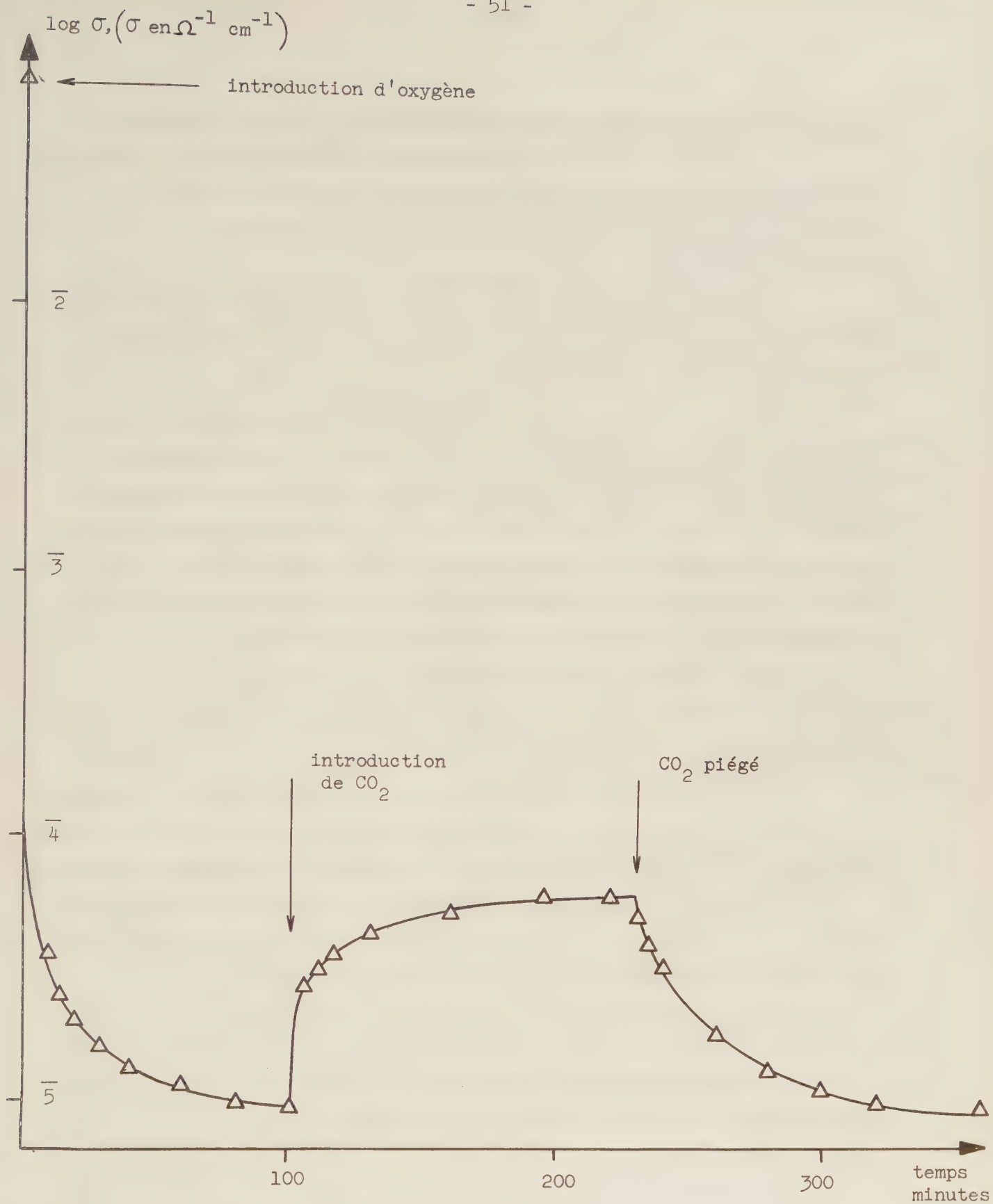


Figure 23

et ne permet pas d'envisager la formation de $\text{CO}_3^{\text{---}}(\text{ads})$ selon l'équation [35].

Au contraire, la forte concentration en électrons quasi libres $[e_0]$ d'un échantillon activé sous vide ne serait que faiblement diminuée par l'adsorption de CO_2 . Aucune variation appréciable de la conductivité ne pourrait alors être enregistrée.

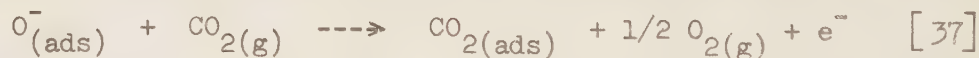
Les résultats obtenus à 261°C peuvent être interprétés soit par la formation d'un complexe électriquement neutre entre les $\text{O}^{\text{---}}(\text{ads})$ et le CO_2 de la phase gazeuse, soit par un simple déplacement des $\text{O}^{\text{---}}(\text{ads})$, la chimisorption se faisant de manière compétitive sur les mêmes types de sites.

La valeur de la conductivité électrique obtenue après la condensation du gaz carbonique dans le piège est voisine de celle observée au terme de la chimisorption de l'oxygène (figure 23) ce qui est un argument en faveur d'un simple déplacement des ions $\text{O}^{\text{---}}(\text{ads})$ par le CO_2 gazeux. En effet, dans l'hypothèse d'un complexe électriquement neutre, aucune libération de sites d'adsorption ne se produirait, et la réadsorption d'oxygène après la condensation de CO_2 serait, au moins partiellement empêchée.

Le résultat précédent, en accord avec ceux de Y. KUBOKAWA et O. TOYAMA (43) semble montrer que l'adsorption de CO_2 à 261°C est réversible. En outre, d'après les résultats de conductivité, cette chimisorption serait essentiellement covalente.

Il n'existe aucun argument en faveur d'un déplacement analogue de $\text{O}^{\text{---}}(\text{ads})$ par $\text{CO}_{2(g)}$ à 25°C et 130°C qui aurait conduit à une augmentation de la conductivité électrique, alors que c'est le phénomène inverse qui est observé.

Cependant l'adsorption de l'oxygène étant essentiellement irréversible pour ces températures, (tableau II), la libération d'électrons due à un tel déplacement, selon l'équation [37] ne peut être que très faible.



La diminution globale de conductivité observée est donc due principalement à la desionisation secondaire des sites Zn_1^+ .

III - Influence de l'oxygène sur un échantillon de ZnO préalablement traité par CO_2

1°) CO_2 n'est pas chassé avant l'introduction de O_2

L'influence de CO_2 sur une surface de ZnO oxygénée est très différente suivant le domaine de températures. Afin de rendre plus facile l'interprétation des résultats précédents, la séquence inverse a été étudiée. La chimisorption du gaz carbonique précède celle de l'oxygène.

a - 25°C et 130°C

L'échantillon est activé sous vide à 350°C. Il est ensuite refroidi à la température désirée (25°C ou 130°C) et soumis à l'action du gaz carbonique sous une pression de 100 mm Hg pendant 6 heures. Ce gaz n'est pas évacué après ce temps de contact.

L'introduction de l'oxygène sous une pression de 3 mm Hg provoque une lente diminution de la conductivité électrique (figure 24).

Si le mélange carboglace-acétone est remplacé par de l'azote liquide, le gaz carbonique est aussitôt condensé, et seul l'oxygène est au contact de la surface de l'échantillon. Une rapide diminution de la conductivité est alors enregistrée. Sa valeur à l'équilibre est du même ordre de grandeur que celle d'un échantillon d'oxyde de zinc traité uniquement par de l'oxygène.

La chimisorption préalable du gaz carbonique semble conduire au blocage des sites actifs dans l'adsorption de l'oxygène. La condensation de CO_2 libère ces sites qui sont aussitôt occupés par $\text{O}_{(\text{ads})}^-$. La conductivité électrique décroît alors rapidement.

La formation du complexe $\text{CO}_3(\text{ads})^{--}$ par interaction du gaz carbonique et des ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ selon l'équation [35] a été envisagée au paragraphe II-1°). Cependant, si une telle espèce chimisorbée prenait naissance, une diminution beaucoup plus importante de la conductivité électrique aurait dû être observée sur la figure 24, et en particulier, la valeur limite de σ aurait dû être inférieure à celle enregistrée sous l'influence de l'oxygène seul, ce qui n'est pas le cas.

b - 261°C

La première partie (A) de la courbe de la figure 25 correspond à

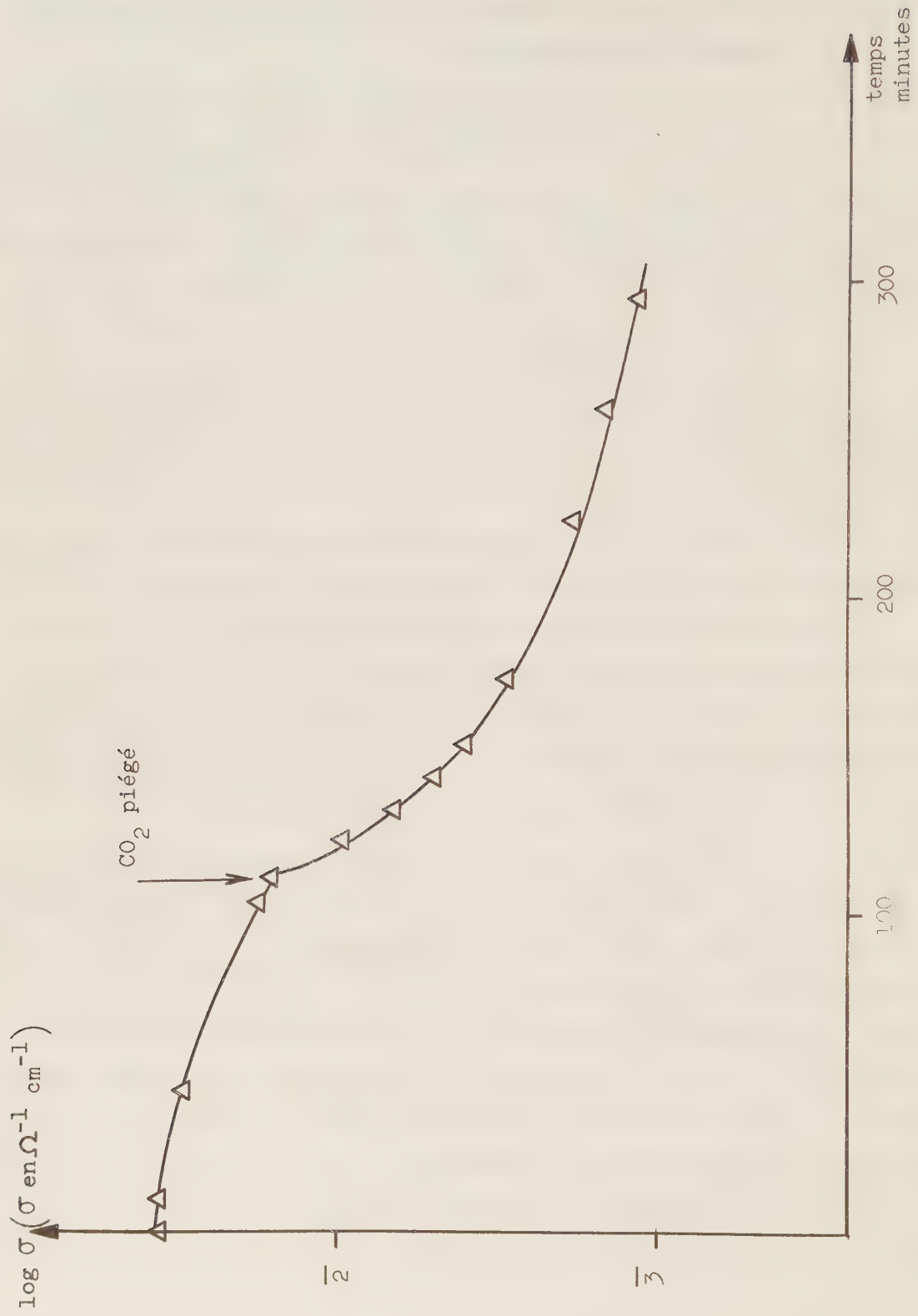


Figure 24

l'action de l'oxygène en présence de CO_2 sur un échantillon préalablement traité par ce gaz. La deuxième partie (B) correspond à l'action de l'oxygène seul, lorsque le CO_2 est piégé. La condensation du gaz carbonique semble donc libérer certaines fractions de la surface active dans l'adsorption de l'oxygène. Ce résultat est analogue à celui du paragraphe précédent, et peut être interprété de la même manière, par la chimisorption compétitive de l'oxygène et du gaz carbonique sur le même type de sites, ce qui confirme l'hypothèse formulée au paragraphe II-2°).

2°) CO_2 est chassé avant l'introduction de O_2

Le gaz carbonique introduit à 25°C, 130°C ou 261°C sous une pression de 100 mm Hg, est laissé en contact pendant 6 heures avec l'échantillon préalablement activé. Il est ensuite chassé à la même température pendant 20 minutes avant de soumettre l'oxyde de zinc à l'influence de l'oxygène sous une pression de 3 mm Hg. Les variations de la conductivité sont alors très importantes et la valeur limite observée est voisine de celle obtenue lorsque la surface n'avait pas été traitée par le CO_2 (tableau VII).

L'expérience a été recommencée à 261°C mais avec une durée d'évacuation de 3 minutes seulement. La valeur limite de la conductivité après le traitement par l'oxygène est très voisine de celle obtenue après une durée d'évacuation de CO_2 de 20 minutes.

Tableau VII

	log σ		
	25°C	130°C	261°C
Echantillon activé réoxydé	3,25	4,75	6,80
Echantillon activé et traité par CO_2 , réoxydé	3,70	4,93	6,60

Lorsque le gaz carbonique est condensé avant l'introduction de l'oxygène, la chimisorption de ce dernier gaz provoque une variation de la conductivité électrique comparable à celle enregistrée dans le cas d'un échantillon activé qui n'avait pas été soumis au préalable à l'influence de CO_2 (tableau VII).

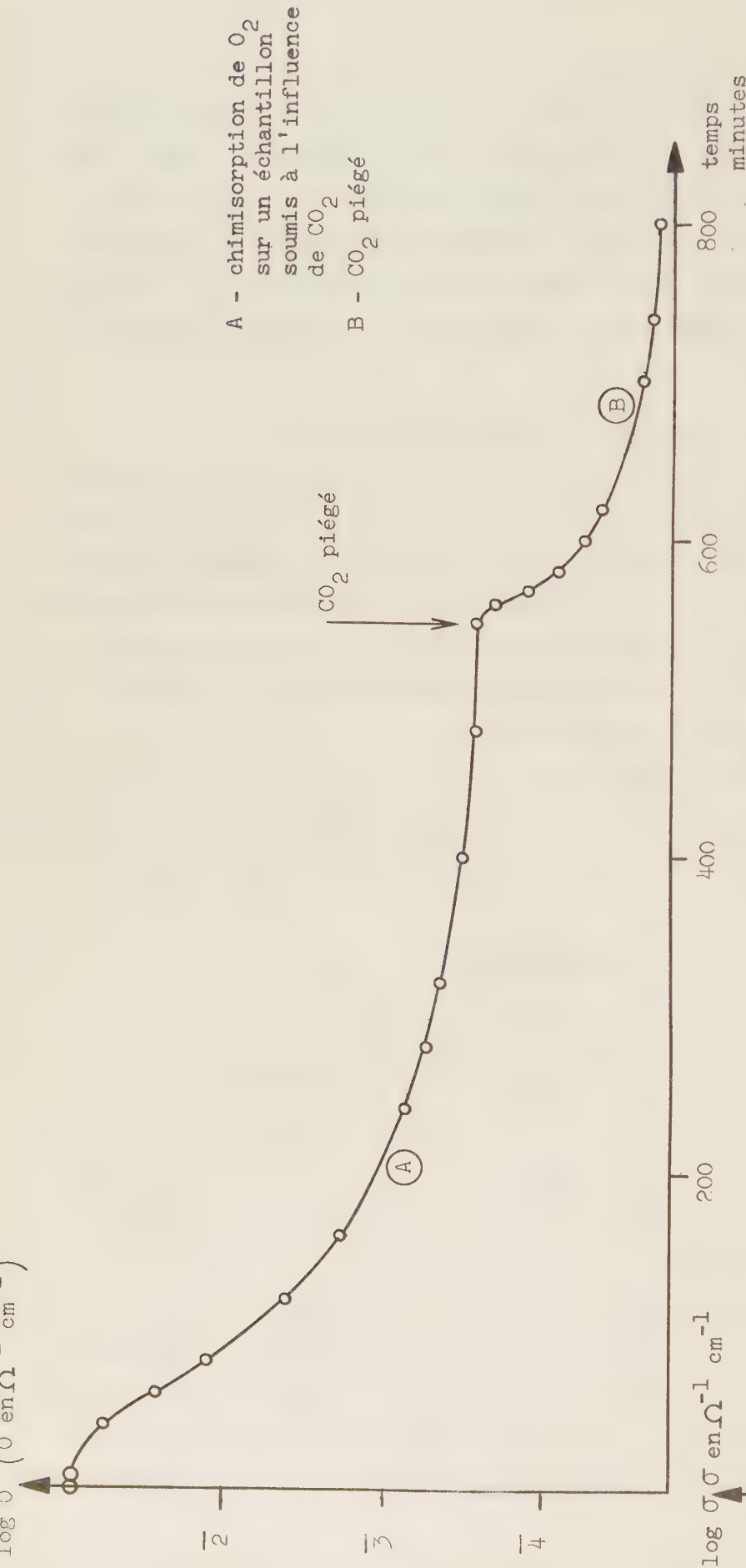


Figure 25

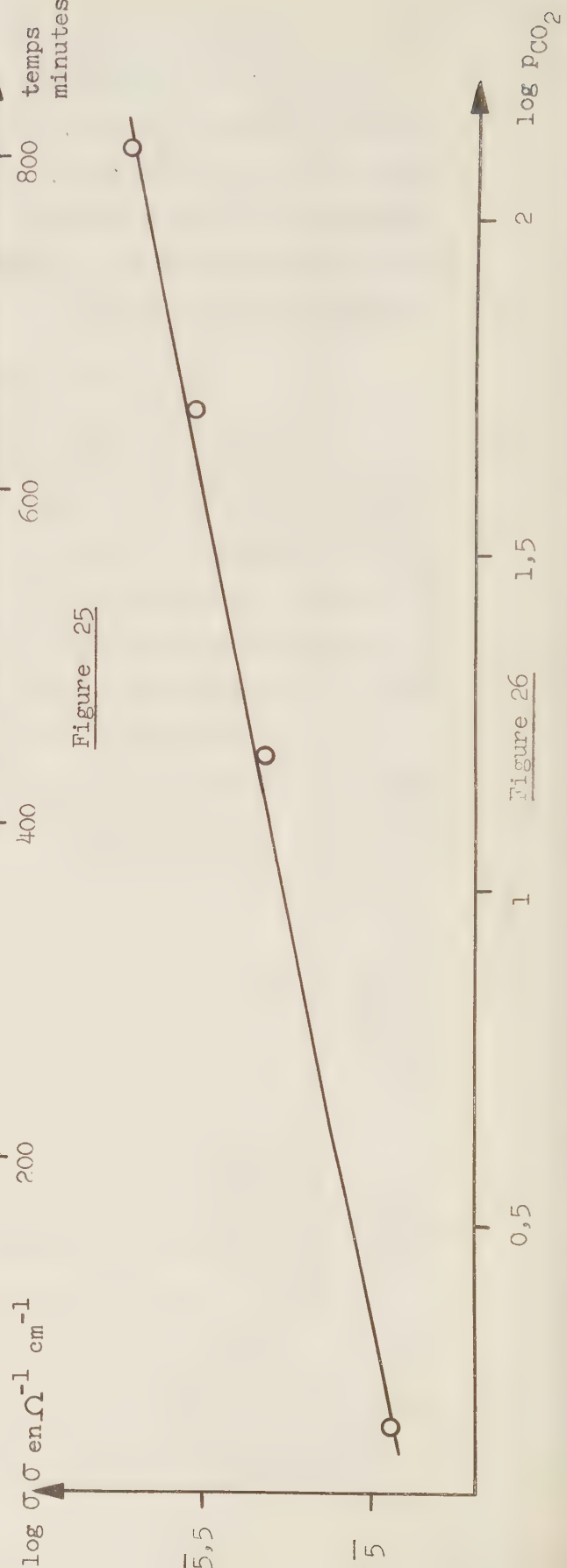


Figure 26

La condensation du gaz carbonique par l'emploi d'un piège à azote liquide semble donc provoquer sa désorption rapide particulièrement à 261°C.

3°) Discussion des résultats

Les résultats obtenus à 25°C, 130°C et 261°C, dans le cas d'un échantillon préalablement traité par CO₂ et soumis à l'action de l'oxygène, constituent des arguments en faveur de l'adsorption compétitive de ces deux gaz sur les mêmes types de sites et apportent une justification à l'hypothèse formulée au paragraphe II-2°) relative à un simple déplacement de O_(ads)⁻ par CO₂ et vice versa.

En effet le recouvrement de la surface par CO_{2(ads)} est défavorable à la chimisorption de l'oxygène. La diminution de la conductivité sous l'action de ce dernier gaz est alors très lente (figures 24 et 25). La désorption rapide de CO_{2(ads)} due à l'utilisation d'un piège à azote liquide libère des sites de la surface, qui sont aussitôt occupés par des ions O_(ads)⁻. La conductivité décroît alors très rapidement.

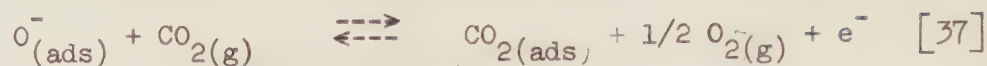
Puisque CO₂ déplace O_(ads)⁻ il ne peut s'adsorber sur O⁻ en donnant CO₃⁻ mais doit occuper les mêmes sites que O_(ads)⁻, c'est à dire les ions Zn_i⁺ ou atomes Zn_i⁰ (ou les lacunes d'oxygène □ ou ☐). De ce fait, une autre voie vers la formation de CO_{3(ads)}⁻ qui aurait dû donner lieu à une diminution importante de la conductivité électrique est fortement improbable.

IV - Influence de la pression de CO₂ à 261° C sur la conductivité électrique de ZnO préalablement traité par O₂

Ainsi à 261°C les mêmes sites semblent responsables de l'adsorption de l'oxygène sous la forme O_(ads)⁻ et du gaz carbonique sous la forme essentiellement covalente CO_{2(ads)}.



$\text{CO}_2(\text{g})$ peut déplacer $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ selon les équations :



suivant que le gaz carbonique s'adsorbe sur un ou deux sites.

La concentration en $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ et par conséquent la concentration en électrons de conductivité, dépendent non seulement de la pression de l'oxygène mais également de la pression du gaz carbonique.

Afin de vérifier l'influence de la pression de CO_2 sur cette compétition entre CO_2 et $\text{O}^-_{(\text{ads})}$, nous avons mesuré la conductivité électrique d'un échantillon de ZnO contenant de l'oxygène adsorbé et soumis à l'action du gaz carbonique.

L'oxyde de zinc activé est d'abord soumis à 261°C à l'influence de l'oxygène sous 3 mm Hg jusqu'à l'établissement d'un équilibre de conductivité. Le gaz carbonique est alors introduit sous des pressions croissant par paliers, sans que l'oxygène soit évacué.

La figure 26 représente les variations de $\log \sigma$ à l'équilibre en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$. La pente de la droite obtenue est égale à 0,45.

Lorsque l'échantillon est soumis à l'influence de $\text{CO}_2(\text{g})$, ce dernier déplace une fraction des $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ selon les équations [37] ou [38] suivant que un ou deux sites sont occupés par $\text{CO}_2(\text{ads})$.

1°) Un seul site est occupé par $\text{CO}_2(\text{ads})$

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption de chaque gaz est égale à sa vitesse de désorption

$$k_1 P_{\text{O}_2} (1 - \theta_{\text{O}^-} - \theta_{\text{CO}_2})^2 [\text{e}^-]^2 = k_{-1} \theta_{\text{O}^-}^2 \quad [41]$$

$$k_2 P_{\text{CO}_2} (1 - \theta_{\text{O}^-} - \theta_{\text{CO}_2}) = k_{-2} \theta_{\text{CO}_2} \quad [42]$$

La résolution de ce système d'équations permet de calculer θ_{O^-} .

$$k_{\text{O}^-}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} (1 - \theta_{\text{O}^-} - \theta_{\text{CO}_2}) [\text{e}^-] = \theta_{\text{O}^-} \quad [41'] \text{ avec } k_{\text{O}^-} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} (1 - \theta_{\text{O}^-} - \theta_{\text{CO}_2}) = \theta_{\text{CO}_2} \quad [42'] \text{ avec } k_{\text{CO}_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Le rapport des expressions [41'] et [42'] permet de calculer θ_{CO_2} en fonction de θ_{O^-}

$$\theta_{CO_2} = \frac{k_{CO_2} P_{CO_2}}{k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} [e^-]} \theta_{O^-} \quad [43]$$

La valeur de θ_{CO_2} est ensuite portée dans l'expression [41']

$$k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} (1 - \theta_{O^-} - \frac{k_{CO_2} P_{CO_2}}{k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} e^-} \theta_{O^-}) [e^-] = \theta_{O^-} \quad [41'']$$

d'où

$$\theta_{O^-} = \frac{k_{O^-} P_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO_2} P_{CO_2}} \quad [44]$$

Le recouvrement de la surface par l'oxygène étant faible, (19) il est possible d'écrire :

$$\theta_{O^-} = \frac{k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_{CO_2} P_{CO_2}} \quad [45]$$

La concentration en oxygène adsorbé à l'équilibre est égale à :

$$[O_{ads}^-] = [e_0] - [e^-] \quad [46]$$

$$\text{mais} \quad [O_{ads}^-] = k \theta_{O^-} \quad [47]$$

L'adsorption de l'oxygène ayant rendu $[e^-]$ très faible devant $[e_0]$, il est permis d'écrire :

$$\begin{aligned} [e_0] - [e^-] &= [e_0] \\ \text{et} \quad \theta_{O^-} &= \frac{[e_0]}{k} \end{aligned} \quad [48]$$

En substituant l'expression [48] dans l'expression [45], $[e^-]$ peut être explicité :

$$[e^-] = \frac{[e_0] (1 + k_{CO_2} P_{CO_2})}{k k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad [49]$$

Si le produit $k_{CO_2} P_{CO_2}$ était négligeable devant 1, la conductivité électrique ne dépendrait pas de CO_2 . Or même pour les faibles pressions de CO_2 la conductivité augmente, donc $k_{CO_2} P_{CO_2}$ et 1 sont au moins du même ordre de grandeur. Pour des pressions plus élevées, $k_{CO_2} P_{CO_2}$ est très certainement $\gg 1$ et le recouvrement des sites par le CO_2 est alors important.

L'équation [49] devient alors :

$$[e^-] = \frac{[e_0] k_{CO_2} P_{CO_2}}{k k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad [50]$$

Si l'équation [50] était vérifiée, pour une pression d'oxygène constante, la conductivité électrique devrait être proportionnelle à P_{CO_2} . Or la figure 26 montre que la pente observée n'est pas 1 mais 0,45.

L'hypothèse selon laquelle le CO_2 se chimisorbe sur un seul site (équation 39) ne convient donc pas et il faut envisager l'occupation de deux sites par ce gaz (équation 40).

2°) Deux sites sont occupés par CO_2 (ads)

$$k_1 P_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO_2})^2 [e^-]^2 = k_{-1} \theta_{O^-}^2 \quad [51]$$

$$k_2 P_{CO_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO_2})^2 = k_{-2} \theta_{CO_2} \quad [52]$$

Il faut noter que θ_{CO_2} dans l'expression [52] intervient à la puissance 1 et non 2. En effet la vitesse de désorption d'oxygène dépend de $\theta_{O^-}^2$ car deux atomes O doivent se réunir pour donner une molécule, alors que, même si le gaz carbonique est adsorbé sur deux sites, sa vitesse de désorption ne dépend que de $\theta_{CO_2}^1$.

Le rapport de ces deux égalités conduit à :

$$\frac{\theta_{O^-}^2}{\theta_{CO_2}} = \frac{k_{O^-} P_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO_2})^2 [e^-]^2}{k_{CO_2} P_{CO_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO_2})^2} \quad [53]$$

$$\text{avec } k_{O^-} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{et} \quad k_{CO_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$\theta_{O^-} = \theta_{CO_2}^{1/2} \frac{k_{O^-}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} [e^-]}{k_{CO_2}^{1/2} P_{CO_2}^{1/2}} \quad [54]$$

Pour les mêmes raisons que précédemment il est permis de supposer que le recouvrement de la surface par $CO_2(ads)$ est grand donc θ_{CO_2} est voisin de 1 et $\theta_{CO_2}^{1/2}$ a une valeur encore plus proche de l'unité.

La fraction de la surface recouverte par l'oxygène est alors reliée aux pressions d'oxygène et de gaz carbonique par l'équation [55] ci-après, déduite de l'équation [54]

$$\theta_{O^-} = \left(\frac{k_{O^-}}{k_{CO_2}} \right)^{1/2} \frac{P_{O_2}^{1/2} [e^-]}{P_{CO_2}^{1/2}} \quad [55]$$

$$\text{comme } \theta_{O^-} = \frac{[e_0]}{k} \quad [48]$$

$$[e^-] = A \frac{P_{CO_2}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad [56]$$

$$\text{avec } A = \frac{k_{CO_2}^{1/2} [e_0]}{k k_{O^-}^{1/2}}$$

Pour une pression constante d'oxygène, la courbe qui représente les variations du logarithme de la pression de CO_2 doit donc être une droite de pente 1/2. C'est précisément le cas de la figure 26 aux erreurs expérimentales près.

La chimisorption d'une molécule de gaz carbonique déplace ainsi deux

atomes d'oxygène adsorbés ce qui tend à montrer qu'elle nécessite deux sites de la surface. Ces sites sont les mêmes que ceux qui sont actifs dans l'adsorption de l'oxygène.

V - Influence de CO sur un échantillon de ZnO préalablement traité par CO₂

L'intérêt que peut présenter la connaissance de la nature des sites superficiels actifs lors de la chimisorption de CO, et le fait que CO₂ et O₂ s'adsorbent sur les mêmes sites, nous a conduit à étudier à 261°C, température de la réaction, la séquence CO₂ - CO.

L'échantillon de ZnO est activé à 350°C sous 10⁻⁶ mm Hg avant d'être traité par CO₂ à 261°C sous une pression de 100 mm Hg pendant 6 heures. Sans que le CO₂ soit chassé, le CO est introduit sous une pression de 3 mm Hg. Aucune variation de la conductivité électrique n'est enregistrée autre qu'une augmentation se produisant à 261°C sous l'action de CO en l'absence de CO₂.

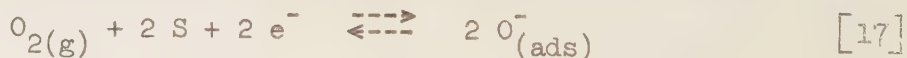
Le CO₂ semble ainsi bloquer les sites d'adsorption de CO. Il s'ensuit donc que CO₂, O₂ et CO sont susceptibles de se chimisorber compétitivement sur les mêmes sites qui sont très probablement Zn_i, Zn_i⁺ ou encore les lacunes anioniques, suivant qu'il est admis que le ZnO non stoechiométrique présente des atomes ou des ions zinc interstitiels ou au contraire des lacunes anioniques.

Si les pressions de CO₂ et de CO sont du même ordre de grandeur (P_{CO} = 3 mm, P_{CO₂} = 1 mm) l'action de l'oxyde de carbone sur la conductivité électrique est analogue à celle observée sur un échantillon en l'absence de CO₂. Ce n'est donc que dans le cas où le rapport des pressions des deux gaz est importante que le blocage des sites par CO₂ semble intervenir.

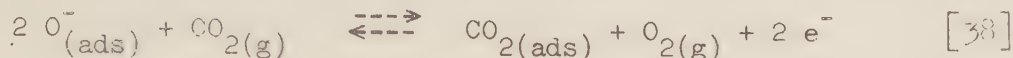
VI - Conclusions

La chimisorption compétitive de l'oxygène, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone, résultant de leur interaction ou de leur déplacement mutuel a été envisagée à 25°C, 130°C et 261°C. Deux sites de la surface interviennent dans l'adsorption de CO₂ et O₂ à 261°C.

Il est par conséquent justifié d'écrire à son tour :



La concentration en électrons de conductivité est ainsi fortement influencée à 261°C par l'adsorption d'une espèce non ionisée telle que $\text{CO}_2(\text{ads})$ qui est liée à deux sites ayant initialement chimisorbé de l'oxygène.



A 25°C et 130°C, la diminution de la conductivité électrique, sous l'action de $\text{CO}_2(\text{g})$, d'un échantillon contenant $\text{O}^{\cdot-}_{(\text{ads})}$ adsorbé principalement irréversiblement serait produite par un phénomène de désionisation secondaire de Zn_1^+ , dû à l'adsorption de CO_2 sur ces sites qui ne sont pas tous recouverts par l'oxygène à ces températures.

La forte concentration en électrons quasi libres d'un échantillon préalablement activé, ne serait que faiblement perturbée par un tel phénomène. Aucune variation de la conductivité électrique ne peut être alors enregistrée.

Le CO_2 dont la désorption est très rapide (figures 23, 26, 25) ne joue probablement pas de rôle inhibiteur vis à vis de la réaction d'oxydation de CO, lorsqu'il est piégé au fur et à mesure de sa formation. Dans le cas contraire, il risque d'influencer fortement la vitesse de la réaction globale car le taux de recouvrement du catalyseur par ce gaz semble être élevé et il inhibe la surface vis à vis de l'adsorption des réactifs CO et O_2 qui occupent les mêmes sites. Enfin l'augmentation de la conductivité d'un catalyseur recouvert par O_2 , en présence de CO, quelle que soit la température, est due par contre à la formation de CO_2 aux dépens de CO et $\text{O}^{\cdot-}_{(\text{ads})}$ et non pas à un déplacement de $\text{O}^{\cdot-}_{(\text{ads})}$ par CO avec libération d'électrons.

Il faut noter que si l'existence de l'oxygène adsorbé sous la forme atomique $\text{O}^{\cdot-}_{(\text{ads})}$ est admise, (chapitre II), les équations [51] et [52] deviennent alors :

$$k_1 p_{\text{O}_2} (1 - \theta_{\text{O}^{\cdot-}} - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{CO}_2})^2 (e^-)^2 = k_{-1} \theta_{\text{O}^{\cdot-}}^2 \quad [51']$$

$$k_2 p_{\text{CO}_2} (1 - \theta_{\text{O}^{\cdot-}} - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{CO}_2})^2 = k_{-2} \theta_{\text{CO}_2} \quad [52']$$

L'équation [54] n'est pas modifiée. Le raisonnement qui conduit à admettre que le gaz carbonique s'adsorbe sur deux sites de la surface reste donc valable même si l'oxygène existe sous la forme non ionisée $\text{O}_{(\text{ads})}$.

Chapitre IV

REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

=====

I - Généralités

En phase homogène, la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est une réaction en chaînes, extrêmement sensible à la présence de gaz étrangers, en particulier la vapeur d'eau (64). Au dessous de 650°C, et pour une pression totale des réactifs voisine de 3 mm Hg qui est celle utilisée dans ce travail, a lieu l'oxydation thermique lente. (65).

La réaction catalytique a été étudiée sous différents aspects par de nombreux auteurs. Un résumé de ces résultats a été donné par TAKAISHI (66), GERMAIN (67) et KATZ (68).

Un classement des catalyseurs basé sur leur activité distingue 3 groupes.

Les oxydes semi-conducteurs de type p permettent à la réaction de se produire à des températures très faibles, généralement inférieures à 50°C. Les plus utilisés sont CoO , Cu_2O , NiO et MnO_2 .

Les semi-conducteurs de type n Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 dont l'activité est plus faible sont actifs dans le domaine de températures compris entre 150°C et 400°C.

Enfin les isolants sont généralement encore moins actifs que les oxydes semi-conducteurs et exigent des températures plus élevées que ces derniers.

L'étape ultime de la réaction conduit à la formation du gaz carbonique mais deux mécanismes intermédiaires peuvent être envisagés.

Le premier fait intervenir l'oxygène et l'oxyde de carbone sous forme adsorbée à la surface de l'oxyde. La réaction se produit entre les deux espèces chimisorbées sur des sites superficiels et après la désorption du CO_2 formé, qui libère les sites d'adsorption, le processus est répété.

La réaction peut également avoir lieu entre une espèce adsorbée et une molécule de la phase gazeuse. Il est vraisemblable que ce mécanisme qui fait intervenir au moins une espèce réactive adsorbée exige, comme précédemment,

certaines fractions de la surface plus ou moins actives, qui offrent des sites participant à la réaction.

La deuxième possibilité implique l'interaction de l'oxyde de carbone chimisorbé avec les ions superficiels O^{--} du réseau. Lorsque le gaz carbonique est désorbé, la surface se trouve partiellement réduite. Le rôle de l'oxygène est de ramener la surface à l'état primitif.

De toutes les étapes intermédiaires qui conduisent au CO_2 gazeux, la plus lente détermine la vitesse de la réaction globale.

Si un transfert électronique entre l'un des réactifs et le catalyseur intervient au cours de cette étape qui contrôle la vitesse, il devient possible de faire varier la vitesse de la réaction en modifiant la structure électronique du solide, comme par exemple sa concentration en électrons quasi libres. Le dopage du catalyseur peut donc apporter quelques renseignements sur la nature du phénomène qui conditionne l'étape déterminante.

Récemment dans un ouvrage consacré à la théorie électronique de la catalyse, WOLKENSTEIN (14) a étudié de manière théorique le problème de l'oxydation de CO. Le principal intérêt de ce travail est d'avoir montré qu'il peut exister un parallélisme entre la vitesse de la réaction et la position du niveau de Fermi du catalyseur.

La courbe décrite par le point M (figure 27) représente schématiquement les variations de la vitesse v en fonction de la position du niveau de Fermi E_S^- .

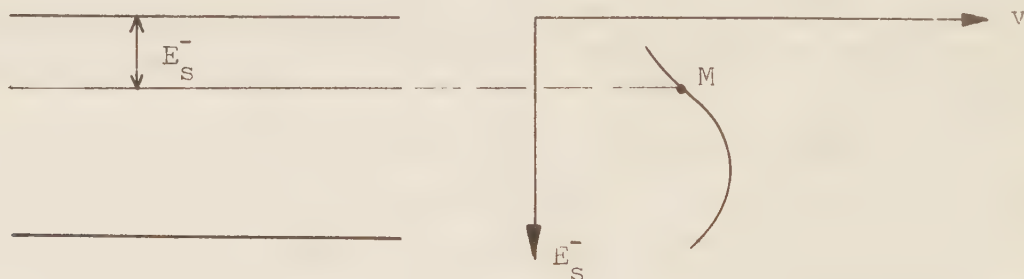


Figure 27

Au fur et à mesure que le niveau de Fermi s'abaisse la réaction s'accélère, passe par un maximum pour être ensuite décélérée. Les conditions expérimentales : pression d'oxygène, pression de CO et température déterminent en partie la position du niveau de Fermi.

Lorsque la pression d'oxygène croît, le point M se déplace vers le bas dans le cas d'un semi-conducteur n. Au contraire pour des pressions d'oxygène

décroissantes le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conductivité.

Les divergences des résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales différentes qui donnent au point M des positions variables sur la courbe de la figure 27.

L'addition d'impuretés au réseau peut donc avoir un effet favorable ou défavorable suivant le sens dans lequel le niveau de Fermi est déplacé.

SCHWAB (69) trouve qu'au dessus de 500°C l'addition de Ga_2O_3 à ZnO abaisse l'énergie d'activation de la réaction de 28 à 20 Kcal/mole, tandis que l'addition de Li_2O l'augmente légèrement. La conductivité électrique de ZnO est augmentée par l'addition de Ga_2O_3 et diminuée par celle de Li_2O . La réaction a lieu entre le CO gazeux et l'oxygène adsorbé. L'ordre par rapport aux réactifs n'est pas simple. L'accroissement de la concentration en électrons quasi libres augmente la vitesse qui est donnée par l'équation [57] .

$$v = k \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{O}_2}}{1 + a p_{\text{CO}} + b p_{\text{O}_2}} \quad [57]$$

Un parallélisme du même genre entre l'énergie d'activation de la réaction et la conductivité de ZnO a été observé par KEIER (70) pour des températures supérieures à 250°C.

Pour tout échantillon du catalyseur l'ordre global de la réaction est d'après cet auteur égal à 1.

Les travaux de MATSUURA (71) montrent qu'au dessus de 350°C la vitesse de la réaction sur ZnO est indépendante de la pression de CO

$$v = k p_{\text{O}_2}^{0,4 \sim 0,5}$$

L'énergie d'activation de la réaction, qui est de 16 à 18 Kcal/mole, ne dépend pas des additions à l'oxyde de zinc d'ions étrangers.

II - Etude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de zinc

1°) Conditions expérimentales

L'étude de la réaction d'oxydation de CO devant constituer un test d'activité catalytique, il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales employées.

La plupart des expériences ont été effectuées à la température de 261°C maintenue constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ près. Cette température qui est ment élevée permet à la réaction d'être complète dans un temps raisonnable, voisin de trois heures.

Il importe de connaître la pression initiale des réactifs avec la plus grande précision en vue d'un dépouillement ultérieur des résultats cinétiques. Aussi la durée d'injection du mélange réactionnel doit être aussi courte que possible devant la durée de la réaction. Aucun échauffement appréciable du catalyseur n'étant enregistré lors du premier contact avec les réactifs, la durée de l'introduction du gaz a été fixée à 1 minute 30 secondes.

La même quantité de catalyseur (150 mg) a été utilisée dans tous les essais. Elle correspond à une surface de $2,25 \text{ m}^2$ environ.

La pression initiale du mélange stoechiométrique a été choisie égale à 3 mm Hg environ. Cette valeur correspond sensiblement à la pression maximum que permet de mesurer la jauge de McLeod, utilisée pour suivre les variations de la pression.

Deux pièges à azote liquide dont l'un est très près du réacteur permettent de condenser rapidement le gaz carbonique formé au cours de la réaction.

2°) Méthode choisie pour l'étude cinétique de la réaction.

La réaction d'oxydation de CO peut être suivie par la variation de la pression qui accompagne la réaction à volume constant. Le CO_2 est condensé dans un piège au fur et à mesure de sa formation, ce qui permet une diminution plus importante de la pression que si ce gaz n'était pas piégé.

Le tracé des courbes Pression = f(temps) permet de calculer la vitesse $v = - \frac{dP}{dt}$ à tout instant de la réaction, d'où il est possible de tirer l'ordre global n. En effet, pour un mélange stoechiométrique

$$- \frac{dP}{dt} = KP^n \quad [58]$$

La pente de la droite $\log \left(- \frac{dP}{dt} \right) = f(\log P)$ donne directement n à condition qu'il s'agisse d'un ordre simple, qui est dû le plus souvent à un faible recouvrement de la surface par les réactifs.

Pour pouvoir comparer les courbes cinétiques obtenues dans des conditions expérimentales différentes, il est préférable de porter en ordonnée le tau

R de la réaction en fonction du temps en abscisse.

$$R = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad [59] \quad P_0 = \text{Pression initiale} \quad P = \text{pression au temps } t$$

$$\text{L'équation [58] peut s'écrire } - \frac{dP}{P^n} = kdt$$

$$\frac{1}{1-n} P^{1-n} = -kt + C$$

$$\text{Pour } t = 0 \longrightarrow C = \frac{1}{1-n} P_0^{1-n}$$

Les variations de la pression en fonction du temps sont données par l'équation générale

$$\frac{1}{1-n} (P_0^{1-n} - P^{1-n}) = kt \quad [60]$$

k est la constante de vitesse qui est donnée à un facteur (1-n) près par la pente des droites représentées par l'équation [60]. La connaissance de k permet alors d'accéder à l'énergie apparente d'activation de la réaction par l'application de l'équation d'Arrhénius.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad [61]$$

Le calcul de E_a nécessite des valeurs de k à des températures différentes. E_a est donnée à un facteur près par la pente de la droite $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ d'après l'équation dérivée de [61].

$$\log k = \log A - E_a/RT \quad [62]$$

III - Résultats expérimentaux

1°) Choix de la méthode de préparation du catalyseur

Le mode de préparation de l'échantillon d'oxyde de zinc utilisé comme catalyseur dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est certainement l'un des facteurs dont l'influence sur l'activité catalytique est déterminante. D'après WOLKENSTEIN (14), les divergences observées dans les résultats de plusieurs auteurs, sur la réaction d'oxydation de CO, peuvent être attribuées à des conditions expérimentales différentes qui confèrent au niveau de Fermi de l'oxyde, des positions variables. Il est donc nécessaire de définir avec précision le processus choisi pour l'élaboration du catalyseur afin d'avoir accès à des échantillons ayant toujours une même activité catalytique

permettant une reproductibilité des mesures.

La substance mère est l'hydroxyde de zinc dont la déshydratation à 110°C sous vide pendant 15 heures conduit à un oxyde de conductivité encore très faible. L'écart à la stoechiométrie est donc peu important.

L'activation du catalyseur peut s'effectuer de plusieurs manières et conduire à un oxyde dont la composition s'écarte plus ou moins de la stoechiométrie, suivant que l'atmosphère est réductrice ou oxydante pendant le traitement thermique activant.

a - Activation sous vide

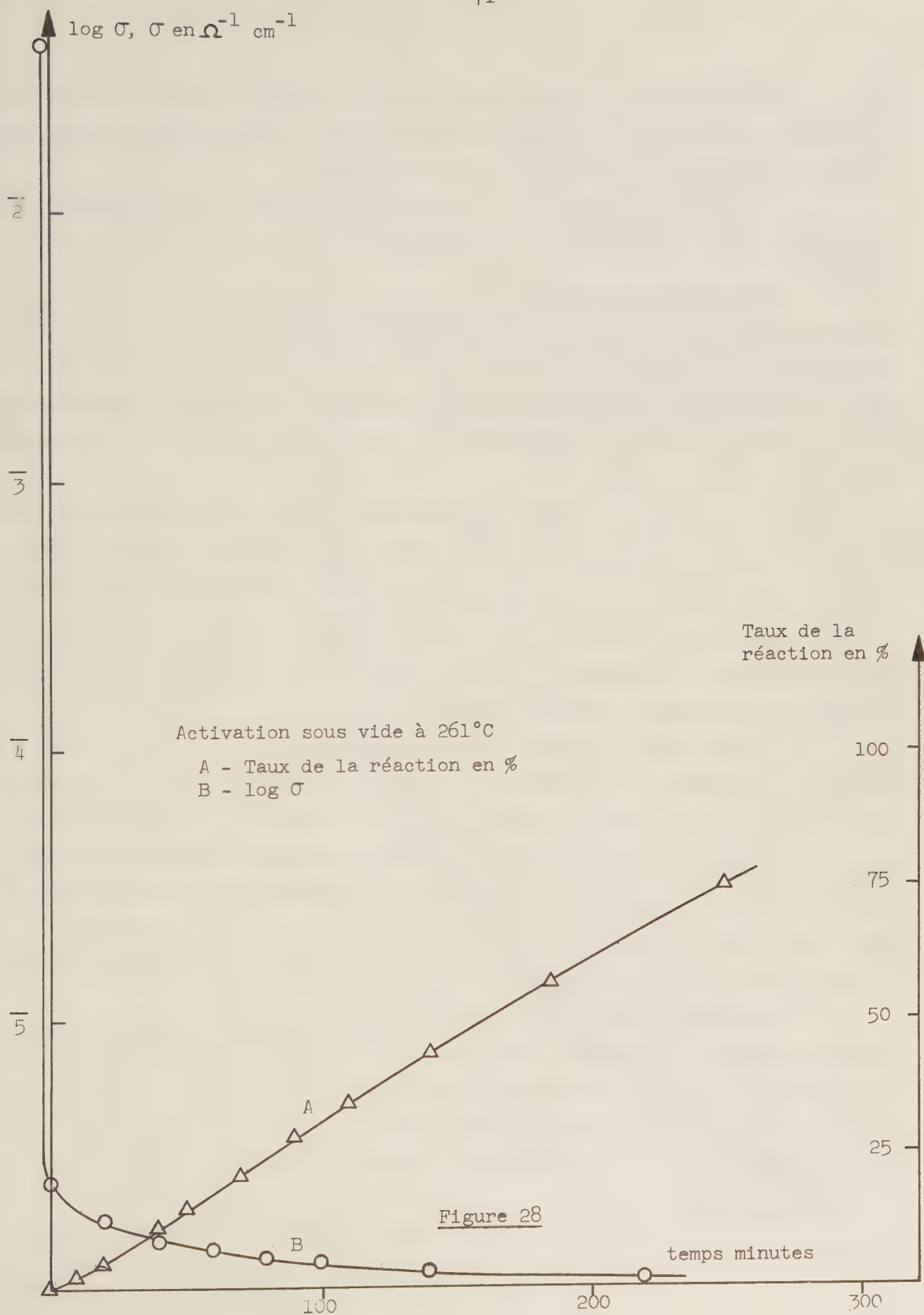
Après la déshydratation, l'oxyde de zinc est chauffé sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) à la température choisie pour la réaction, jusqu'à ce qu'une valeur sensiblement constante de la conductivité électrique soit atteinte. La concentration en atomes de zinc interstitiels et en électrons de conductivité, formés au cours du chauffage prend alors une valeur limite.

Au terme de l'activation sous vide, le mélange stoechiométrique $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ est introduit dans l'enceinte réactionnelle sous une pression initiale de 3 mm Hg. Les variations de la pression et de la conductivité électrique sont suivies en fonction du temps.

A 206°C le taux de la réaction n'est que de 3 % en 90 minutes et de 24 % en 8 heures. La conductivité électrique qui était de $8,85 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ avant l'introduction du mélange réactionnel décroît sous son influence et se stabilise à environ $1,9 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Aussi les autres essais ont été conduits à une température plus élevée.

Les courbes de la figure 28 représentent à 261°C les variations du taux de la réaction (A) et du $\log \sigma$ (B) en fonction du temps. La transformation atteint maintenant 50 % en 160 minutes alors que la conductivité décroît de $4,20 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $1,09 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

L'augmentation de l'activité catalytique enregistrée pour l'essai à 261°C par rapport à 206°C peut être attribuée d'une part à l'élévation de la température et d'autre part à une augmentation de la concentration en atomes de zinc interstitiels, puisque un certain parallélisme semble exister entre l'élévation de l'activité catalytique et l'accroissement de la conductivité électrique avant et en cours de la réaction, traduisant un écart à la stoechiométrie plus poussé à 261°C qu'à 206°C.



Pour vérifier l'influence de ce deuxième facteur il importe d'opérer à une même température (261°C) mais sur deux échantillons présentant des concentrations différentes en atomes de zinc interstitiels.

Les résultats du chapitre I montrent que l'écart à la stoechiométrie est d'autant plus poussé que la température d'activation sous vide est plus élevée.

Le catalyseur est donc préparé par chauffage sous vide (10^{-6} mm Hg) à 350°C pendant 12 heures. Cette température correspond au début du palier de conductivité de la figure 7 du chapitre II. Les risques de réduction de ZnO avec l'apparition de zinc métallique après chauffage sous vide au dessus de 400°C nous ont conduit à choisir la température de 350°C comme limite à ne pas dépasser.

La courbe A de la figure 29 représente à 261°C les variations du taux de la réaction en fonction du temps en présence d'un catalyseur préparé selon la méthode qui vient d'être décrite. La conductivité électrique décroît alors de $8,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $3,33 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Par rapport au catalyseur de la figure 28 qui a été activé sous vide à 261°C seulement, le catalyseur A de la figure 29 activé à 350°C accuse à 261°C une activité catalytique initiale notablement accrue.

Il a été montré que dans le cas d'un catalyseur à base de NiO (72) les régénérations successives d'un même catalyseur par désorption à 200°C, accroissent l'activité d'un échantillon ayant catalysé la réaction d'oxydation de CO.

Les courbes de la figure 29 ont été obtenues après une première activation de douze heures (courbe A) et plusieurs régénérations successives (courbes B, C, D, E) qui consistent à chauffer l'échantillon à 350°C pendant 12 heures sous pression réduite (10^{-6} mm Hg). Ce traitement est le même que celui qui avait été choisi pour la première activation.

L'activité catalytique augmente d'abord avec les régénérations mais devient pratiquement constante au terme de la cinquième. Ces régénérations ont sur le catalyseur un effet cumulatif. En effet une seule activation de 54 heures conduit à un échantillon ayant les mêmes propriétés que celui obtenu après la cinquième régénération. La conductivité électrique passe alors de $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Cette dernière valeur est légèrement supérieure à celle enregistrée pour un catalyseur activé pendant 12 heures seulement ($3,33 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

taux de la réaction en %

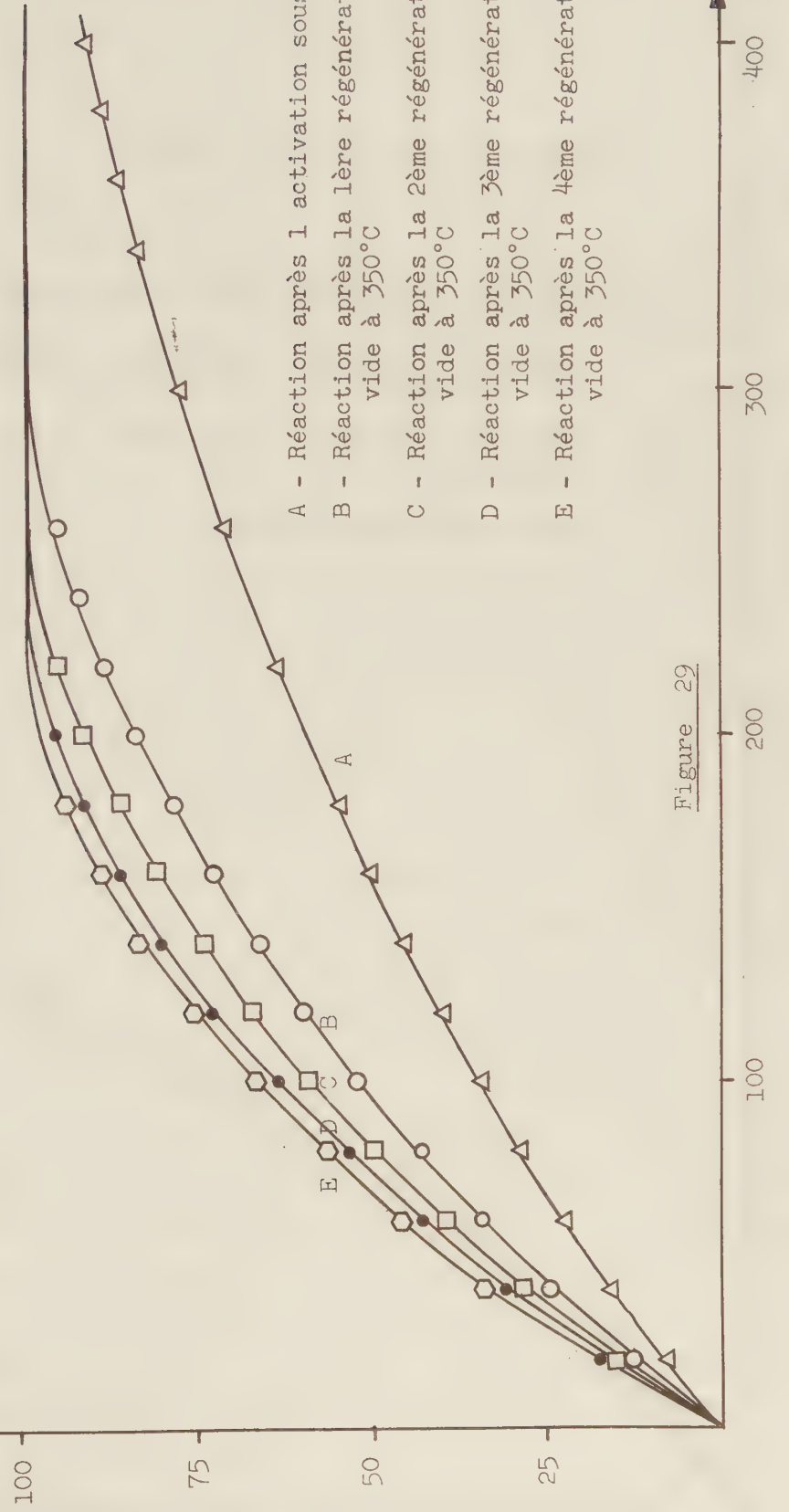


Figure 29

- A - Réaction après 1 activation sous vide à 350°C
- B - Réaction après la 1ère régénération sous vide à 350°C
- C - Réaction après la 2ème régénération sous vide à 350°C
- D - Réaction après la 3ème régénération sous vide à 350°C
- E - Réaction après la 4ème régénération sous vide à 350°C

$\log \sigma$ σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

- 74 -

$\frac{1}{2}$

- A - Taux de la réaction à 261°C après le 1er traitement par CO à 261°C
B - Taux de la réaction à 261°C après le 2ème traitement par CO à 261°C
C - Taux de la réaction à 261°C après le 3ème traitement par CO à 261°C

$\frac{1}{3}$

D - $\log \sigma$ pour l'expérience A

$\frac{1}{4}$

$\frac{1}{5}$

taux de la réaction en %

100

75

50

25

Figure 30

temps minutes

100

200



La durée du chauffage, dont dépend la concentration en atomes de zinc interstitiels, joue donc un rôle important sur l'activité catalytique qui ne paraît prendre une valeur constante qu'au bout de cinquante heures d'activation environ.

b - Traitement de l'oxyde de zinc par CO

L'action prolongée du vide poussé semble ainsi exalter les propriétés catalytiques de l'échantillon. Celui-ci se trouve soumis au cours de la réaction à l'influence d'un gaz réducteur, l'oxyde de carbone, mais aussi à celle d'un gaz oxydant, l'oxygène. Le premier réactif pourrait contribuer à augmenter l'écart à la stoechiométrie le deuxième au contraire à le faire diminuer.

Dans un autre type d'essais, après la déshydratation à 110°C sous 10^{-6} mm Hg, l'échantillon est chauffé à la température de la réaction non plus sous vide mais sous 3 mm Hg de CO qui est laissé au contact de l'oxyde de zinc jusqu'à ce qu'un équilibre de conductivité soit atteint. Le gaz est alors rapidement chassé avant l'introduction du mélange réactionnel.

A 261°C le taux de la transformation est de 50 % en 120 minutes. La valeur de la conductivité à l'équilibre est de $1,74 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ alors qu'avant l'introduction du mélange réactionnel elle était de $8,65 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aucune augmentation sensible de l'activité catalytique à 261°C n'est cependant enregistrée après plusieurs régénérations par le CO (figure 30).

Le chauffage à 261°C sous 3 mm Hg de CO confère à l'oxyde de zinc une activité catalytique supérieure à celle des échantillons de la figure 28 (activation sous vide à 261°C) et de la figure 29 (courbe A, activation sous vide à 350°C durant 12 heures) mais cependant inférieure à celle de l'échantillon de la figure 29 (courbe E, activation sous vide à 350°C durant 54 heures).

Afin de rendre plus importante la réduction par l'oxyde de carbone, ce gaz a été introduit à 261°C sous une pression de 120 mm Hg. La conductivité électrique après un tel traitement est de $1,3 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, donc supérieure à celle observée après activation sous vide à 350°C ($8,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), et à celle enregistrée après le traitement par le CO sous 3 mm Hg ($8,65 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La figure 31 relative à cet essai, indique cependant une diminution de l'activité catalytique par rapport à celle de la figure 30 (activation à 261°C par CO sous 3 mm Hg).

Le traitement de l'échantillon par l'oxyde de carbone à 261°C a donc

un effet activant analogue à celui du vide poussé à des températures supérieures. Si cette activation est effectuée sous 3 mm Hg de CO, l'oxyde de zinc présente un caractère semi-conducteur car sa conductivité électrique décroît légèrement au cours du refroidissement. Si la pression de CO est de 120 mm Hg, cette diminution de σ n'est plus observée. Il est donc possible qu'une nouvelle phase constituée par du zinc métallique et non pas seulement en position interstitielle prenne naissance. D'après I.V. KRYLOVA, M.N. DANCEUSKAJA et N.I. KOBOSEV (9), les propriétés catalytiques de l'oxyde de zinc sont liées au zinc en excès sous forme d'atomes isolés ou d'ions, dans les interstices de la maille cristalline et non pas au zinc métallique. Le début de dégénérescence de l'échantillon serait donc à rapprocher de la diminution de son activité catalytique.

c - Traitement de l'oxyde de zinc par l'oxygène

Dans les deux cas précédents, la surface catalytique comportait un excès de zinc. L'écart initial à la stoechiométrie qui conférait à l'échantillon une conductivité électrique élevée avant l'introduction du mélange réactionnel, semblait être responsable de l'activité catalytique du solide. Afin de vérifier ce point, d'autres essais ont été poursuivis sur des échantillons traités dans l'oxygène afin de réduire cette fois-ci l'écart à la stoechiométrie.

La diminution de la conductivité au cours de la réaction n'est pas due à la réaction :

$$\text{Zn}_1 + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{Zn}^{++}\text{O}^{--}$$
 qui aurait pour effet de ramener l'échantillon à un état sensiblement stoechiométrique, mais à l'adsorption de l'oxygène sous la forme $\text{O}^-_{(\text{ads})}$.

La figure 32 représente les variations du taux de la réaction et de $\log \sigma$, pour un échantillon traité sous 3 mm Hg d'oxygène à 261°C après activation sous vide à 350°C pendant 5¹/₂ heures.

La conductivité électrique qui est très faible avant la réaction, augmente rapidement dès l'introduction du mélange réactionnel pour se stabiliser ensuite.

L'activité catalytique initiale de l'échantillon est intermédiaire entre celle des essais A et E de la figure 29 bien que la durée d'activation sous vide à 350°C soit la même que pour l'essai E.

La chimisorption préalable de l'oxygène est donc défavorable à la réaction. Cependant l'augmentation initiale de la conductivité ainsi que la

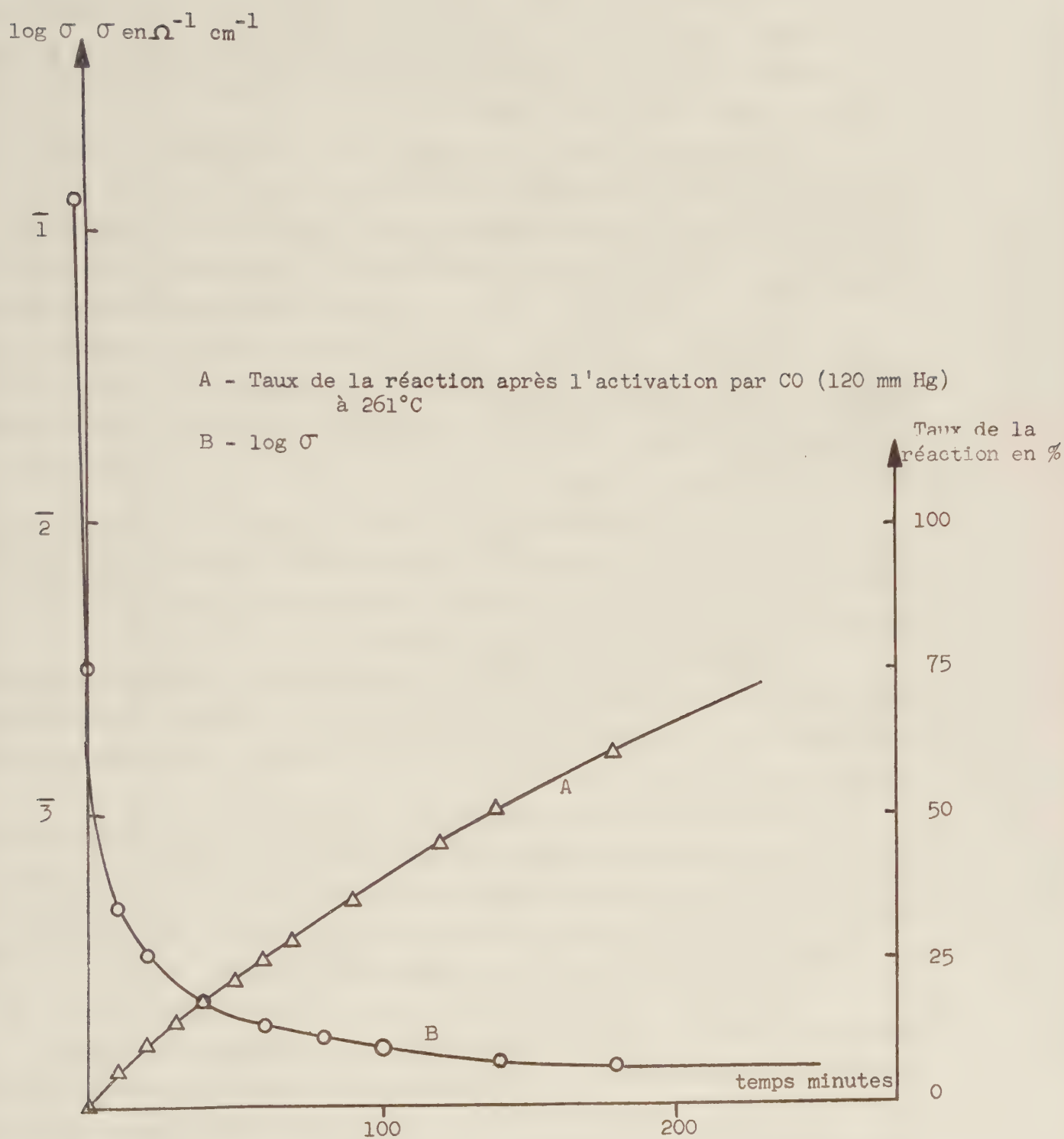


Figure 31

période d'induction (figure 32) indiquent que cet oxygène primitivement adsorbé et inactif est enlevé sous l'influence du mélange réactionnel. L'activité et la conductivité en fin de réaction sont alors comparables à celles d'un catalyseur activé sous vide à 350°C.

Un deuxième procédé a été choisi pour l'élaboration de l'échantillon. Il consiste, après déshydratation à 110°C de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, à chauffer l'oxyde de zinc à 261°C sous 160 mm Hg d'oxygène jusqu'à l'équilibre de conductivité électrique. Le gaz est rapidement chassé avant l'introduction du mélange réactionnel. Dans ces conditions l'oxyde de zinc est sensiblement stoechiométrique.

La figure 33 représente les variations du taux de la réaction et de $\log \sigma$ en fonction du temps. La conductivité, qui augmente dès l'introduction du mélange se stabilise à une valeur peu élevée. L'activité catalytique est initialement inférieure à celle de l'essai A de la figure 29 (activation sous vide à 350°C pendant 12 heures).

La période d'induction de la figure 33 traduit l'autoactivation du catalyseur. La réduction partielle de la surface par l'oxyde de carbone est certainement responsable de ce phénomène ainsi que de l'augmentation de la conductivité enregistrée au début de la réaction.

L'oxyde de zinc sensiblement stoechiométrique contenant par conséquent des ions Zn^{++} et O^{--} ne deviendrait donc actif que sous l'influence réductrice de CO qui crée soit des lacunes anioniques soit des atomes de zinc interstitiels.

La diminution de la conductivité électrique au cours de la réaction est beaucoup plus rapide lorsque le mélange réactionnel comporte un excès d'oxygène que dans le cas d'un mélange stoechiométrique. Cependant ce gaz en excès, adsorbé essentiellement sous forme de $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, est favorable à la réaction comme l'indiquent plus loin les essais des figures 36, 37, 38.

Il est donc probable qu'après l'activation sous vide à 350°C, un traitement par l'oxygène à 261°C, qui n'est que peu défavorable à la réaction, conduise à la chimisorption de deux espèces, l'une adsorbée irréversiblement ($p_{\text{O}_2} < 10^{-1}$ mm Hg, figure 14) et inactive dans la réaction, l'autre adsorbée réversiblement ($p_{\text{O}_2} > 10^{-1}$ mm Hg) et active (Chapitre II).

Par analogie avec ce qui se passe dans le cas d'un échantillon sensiblement stoechiométrique l'espèce inactive serait constituée par des ions O^{--} qui sont progressivement enlevés par l'oxyde de carbone du mélange stoechiométrique.

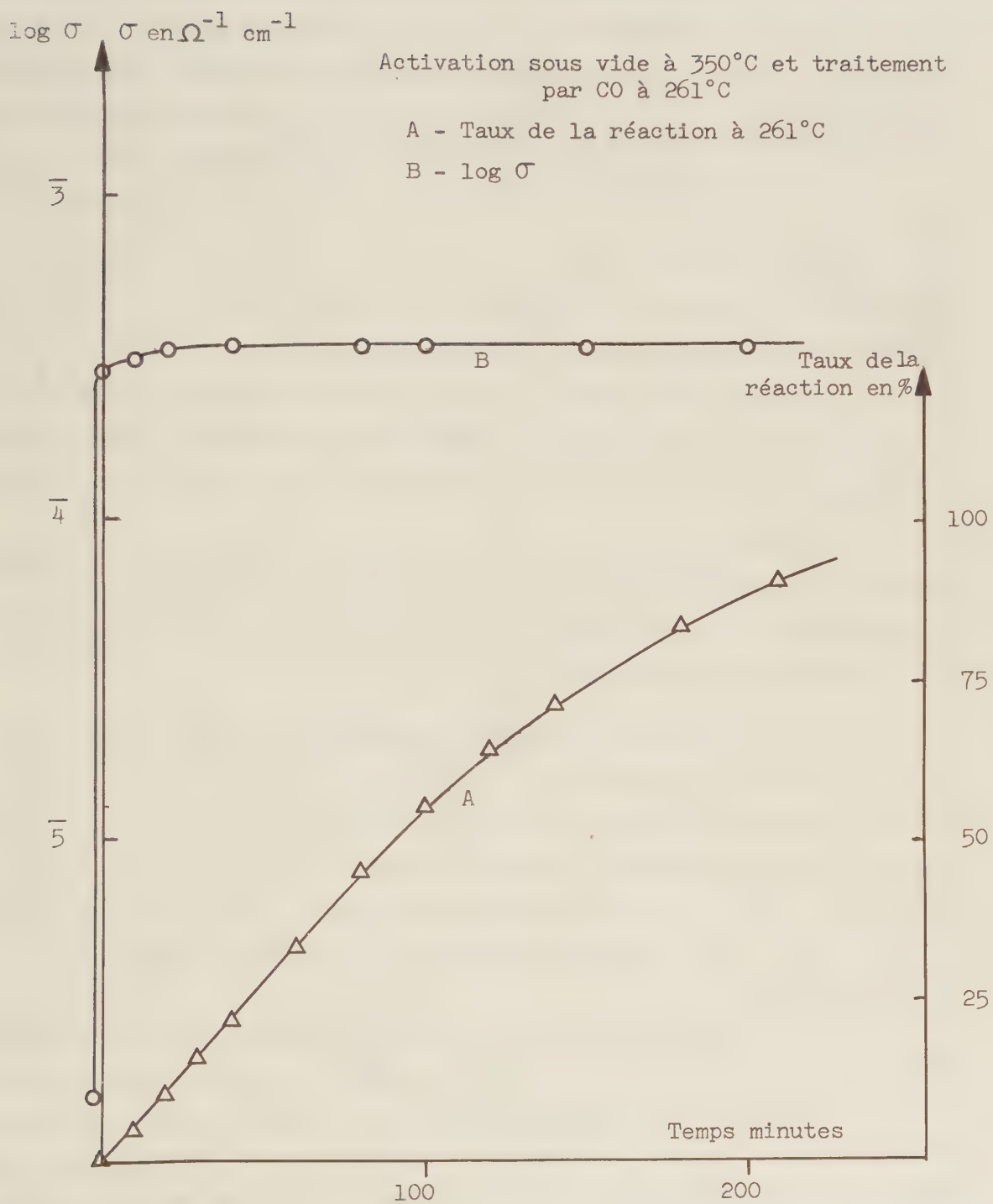


Figure 32

métrique au cours de la réaction (Essai de la figure 33). Les ions $O_{(ads)}^-$ constitueraient l'espèce active.

La chimisorption de l'oxygène sous la forme O^{--} fait diminuer la concentration en électrons quasi libres et par conséquent est défavorable à l'adsorption de la forme active $O_{(ads)}^-$. La réduction partielle de la surface due à l'action de CO du mélange réactionnel provoque l'augmentation de la concentration en électrons quasi libres et par conséquent permet une adsorption plus aisée d'ions $O_{(ads)}^-$ ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse caractérisée par une période d'induction sur la courbe A des figures 32 et 33.

Les différents modes de préparation du catalyseur étudiés précédemment permettent de mettre en évidence le caractère favorable d'un traitement activant sous pression réduite, ou en atmosphère de CO.

Un traitement oxydant, tout en faisant diminuer l'écart à la stoechiométrie conduit à une activité catalytique initialement moindre qui est cependant accrue au cours de la réaction par l'action réductrice du mélange réactionnel.

L'activation sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) à 350°C pendant 54 heures qui confère à l'échantillon l'activité catalytique maximum, tout en permettant d'obtenir des résultats reproductibles a été choisie en définitive comme méthode d'élaboration du catalyseur.

2°) Etude de l'activité catalytique au cours de la réaction

Au cours de la réaction, la surface catalytique est soumise à l'action simultanée d'un gaz réducteur et d'un gaz oxydant. L'activité primitive due au seul traitement sous vide poussé peut donc être modifiée avec le temps par le contact avec le mélange gazeux. Enfin, le gaz carbonique formé pourrait jouer un rôle inhibiteur comme dans le cas de l'oxydation de CO en présence de NiO (72).

Pour mettre en évidence une modification éventuelle de l'activité catalytique au cours de la réaction, le mélange stoechiométrique est introduit sous une pression de 3 mm Hg et la réaction est suivie jusqu'à un taux de transformation de 50 %. A cet instant, la pression est ramenée à sa valeur initiale par une nouvelle injection de mélange stoechiométrique. La réaction est encore suivie jusqu'à une troisième injection de mélange lorsque le taux de transformation est de nouveau de 50 %.

ZnO stoechiométrique

Chauffage dans l'oxygène (160 mm Hg) à 261°C

A - Taux de la réaction à 261°C

B - $\log \sigma$

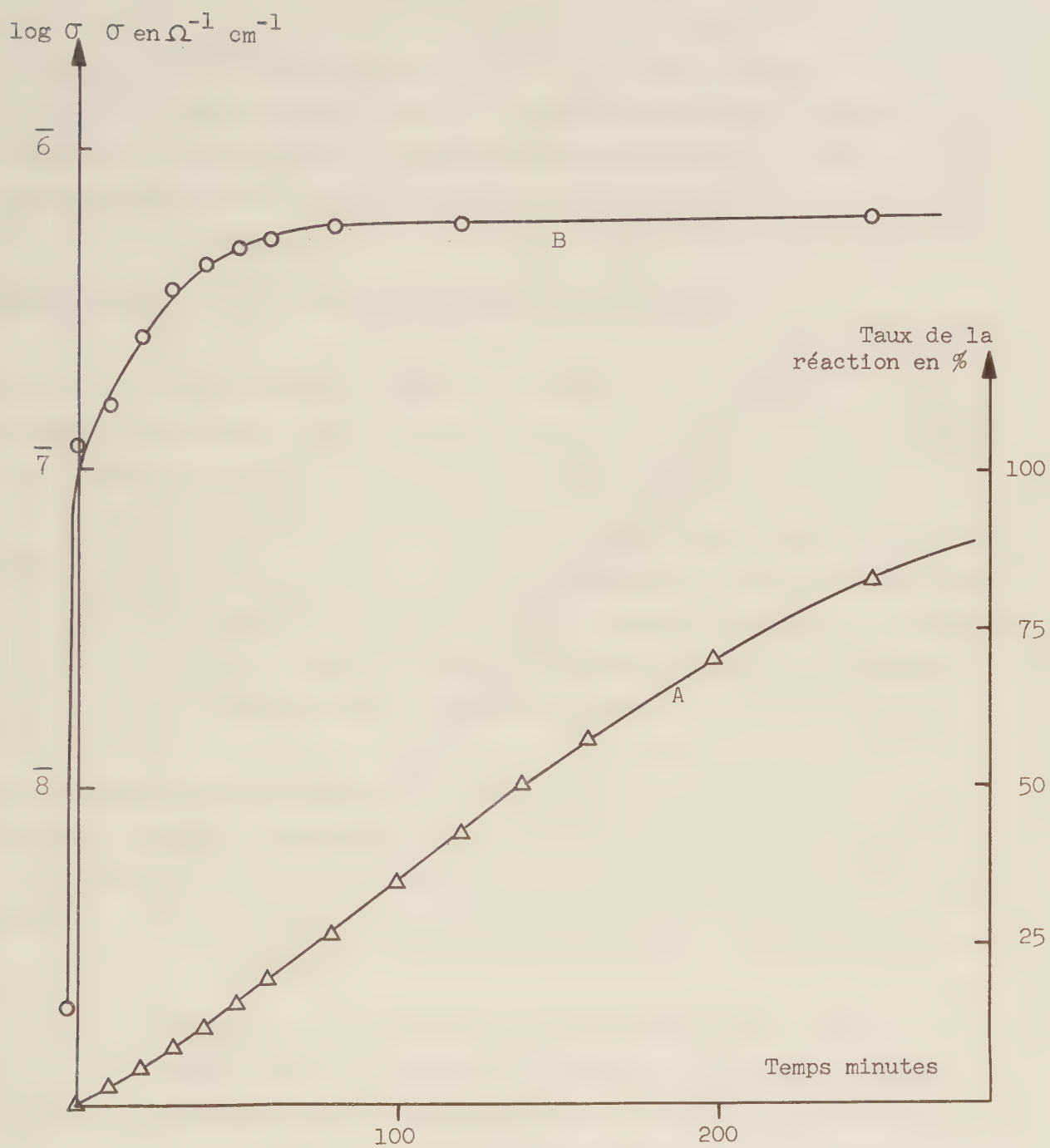


Figure 33

La figure 34 représente les variations du taux de la réaction en fonction du temps pour les trois essais. Les trois courbes sont pratiquement superposées ce qui permet de conclure que l'activité catalytique de l'échantillon reste inchangée au cours de la réaction et que, de plus, le gaz carbonique dont la quantité ne peut que croître et qui est condensé dans le piège au fur et à mesure de sa formation n'exerce aucun effet inhibiteur. Un tel résultat était déjà prévisible d'après les expériences de condensation de CO_2 lors des essais qui ont conduit à la figure 23 du chapitre III.

3°) Variation de la conductivité électrique de l'échantillon pendant la réaction

L'activation de l'échantillon pendant 54 heures à 350°C , sous pression réduite, a pour but de lui conférer une activité catalytique maximum tout en étant responsable d'une conductivité électrique très forte, voisine de $8,35 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 261°C . Dès l'introduction du mélange réactionnel, la surface se trouve soumise à l'influence de l'oxyde de carbone et de l'oxygène dont les effets sur la conductivité électrique du solide sont opposés. Le gaz carbonique formé par la réaction, n'agit pas directement sur la concentration en électrons de conductivité mais en bloquant certains sites pour l'adsorption ultérieure de CO ou de l'oxygène il pourrait avoir une influence sur les variations de la conductivité.

Il a été montré dans le chapitre III que CO_2 primitivement adsorbé en présence d'un autre gaz (comme O_2) à 261°C se désorbe rapidement si on dispose le piège à azote liquide. Donc en principe, il ne doit pas gêner, au cours de la réaction effectuée en présence d'un piège, l'adsorption des autres partenaires (O_2 ou CO). Ceci est également démontré par la figure 34 de ce chapitre.

Dans le cas d'un mélange stoechiométrique le rapport $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ reste constant tout au long de la réaction. Cependant si un excès de l'un des deux gaz est présent, son influence est prépondérante en fin de réaction lorsque le rapport $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ prend une valeur très différente de 0,5.

Le mélange gazeux, stoechiométrique ou comportant un excès de l'un des deux gaz réactionnels est introduit sous une pression de 3 mm Hg qui est la pression maximum que permet l'utilisation de la jauge de McLeod.

Dans le cas d'un mélange stoechiométrique (figure 35), la conductivité électrique décroît rapidement dès l'introduction des gaz, prend une valeur

- (1) 1ère introduction de mélange $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ à 261°C
- (2) 2ème introduction de mélange $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ à 261°C
- (3) 3ème introduction de mélange $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ à 261°C

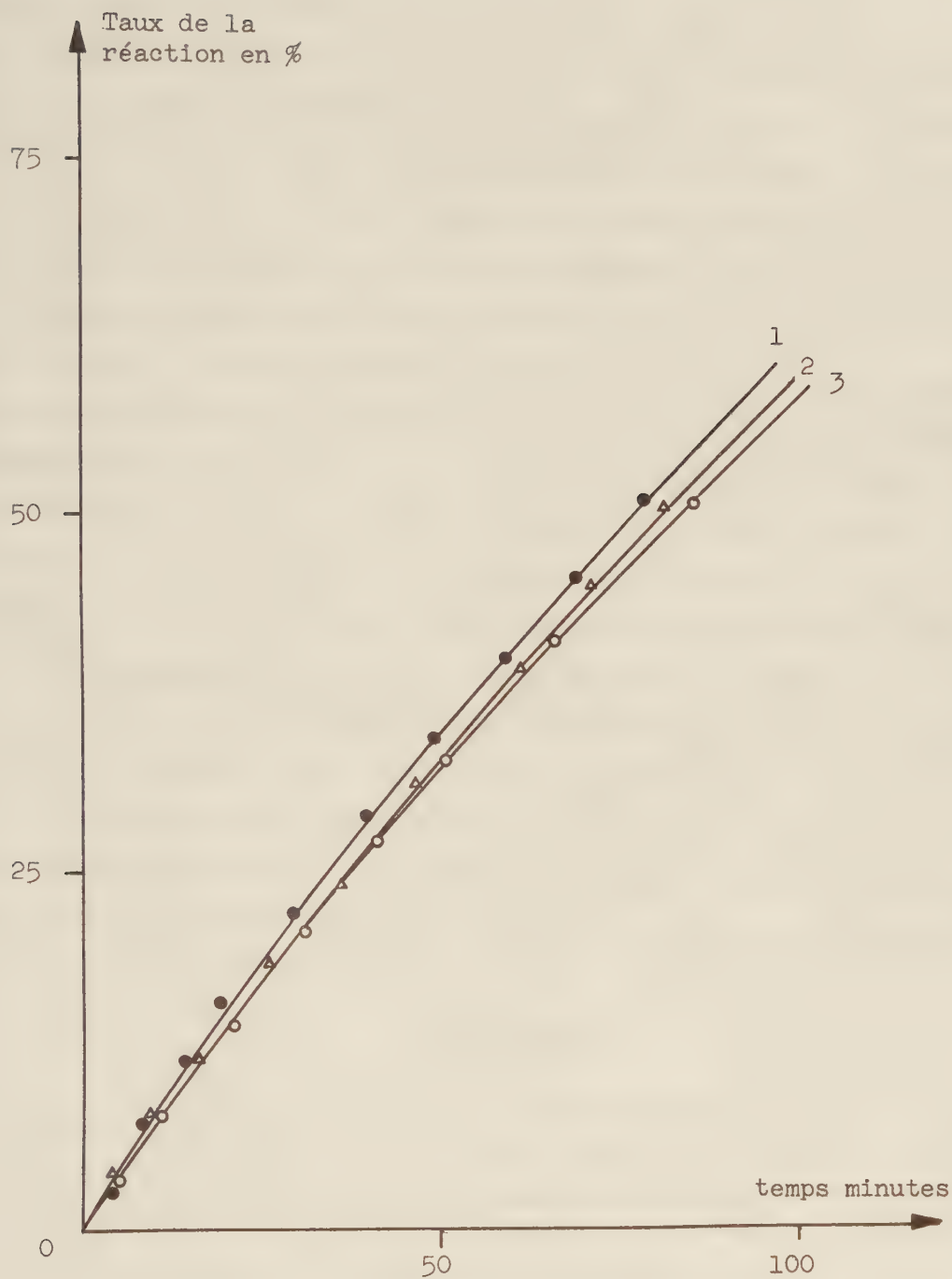


Figure 34

sensiblement constante tout au long de la réaction et augmente un peu lorsque le taux de la transformation est voisin de 95 %.

La vitesse de la réaction diminue régulièrement avec le temps.

Pour un mélange non stoechiométrique à excès d'oxygène, la diminution de la conductivité est beaucoup plus importante (figure 36, 37, 38). Cependant si cet excès est faible ($2 \text{ CO} + 1,12 \text{ O}_2$, figure 36) un palier de conductivité presque horizontal est observé jusqu'à un taux de transformation voisin de 80 %. Au delà de ce taux, lorsque $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ commence à prendre des valeurs élevées, une diminution rapide de la conductivité est observée, alors que parallèlement la vitesse de la réaction croît sensiblement.

Il semble donc qu'en fin de réaction lorsque p_{O_2} devient très important devant p_{CO} , l'adsorption de l'oxygène se produise plus facilement entraînant une diminution de la conductivité électrique et une augmentation de la vitesse. L'oxygène est donc certainement actif dans la réaction à l'état adsorbé, mais sa chimisorption semble gênée par les fortes pressions initiales de CO, ce qui est logique s'il est tenu compte du fait que les deux gaz s'adsorbent sur les mêmes sites (chapitre III).

La figure 37 est relative à un excès d'oxygène plus élevé ($2 \text{ CO} + 1,36 \text{ O}_2$). Le palier de conductivité est d'avantage atténué que dans le cas précédent et c'est à partir d'un taux de 65 % que σ commence à décroître.

Dans le cas d'un excès d'oxygène encore plus important ($2 \text{ CO} + 2,16 \text{ O}_2$, figure 38), aucune portion horizontale n'est observée dans les variations de $\log \sigma$ qui décroît pendant toute la réaction. C'est pour ce mélange que l'activité catalytique est la plus élevée (tableau VIII).

Tableau VIII

Mélange initial	$2\text{CO} + 1 \text{ O}_2$	$2\text{CO} + 1,2 \text{ O}_2$	$2\text{CO} + 1,36 \text{ O}_2$	$2\text{CO} + 2,16 \text{ O}_2$
$t_{3/4}$ en minutes	120	114	66	30

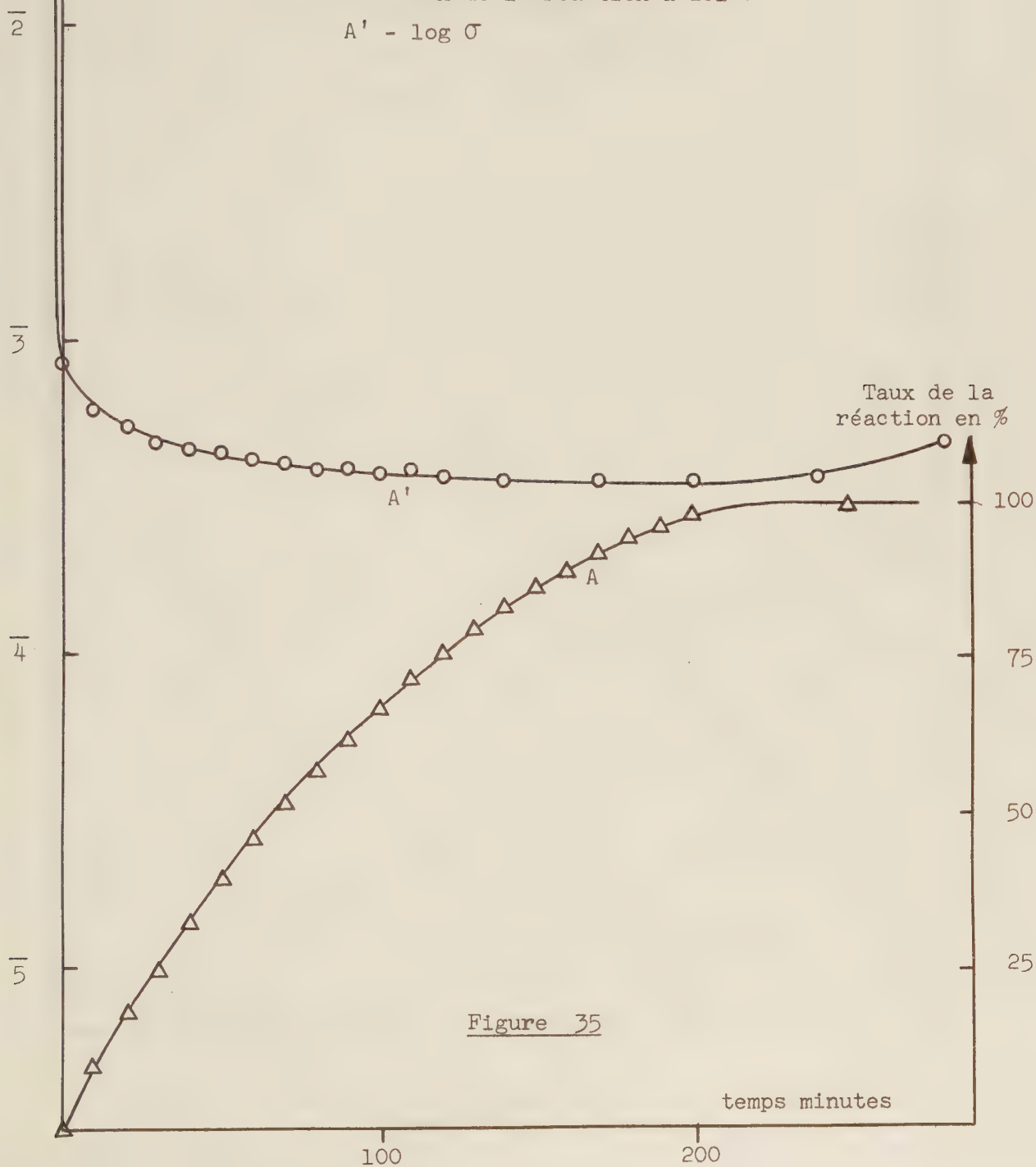
Si le mélange non stoechiométrique comporte un excès de CO, la vitesse diminue tout au long de la réaction alors que la conductivité après être passée par un minimum croît lorsque le taux de la transformation a atteint

$\log \sigma$ σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Mélange $2 \text{ CO} + \text{O}_2$

A - Taux de la réaction à 261°C

A' - $\log \sigma$



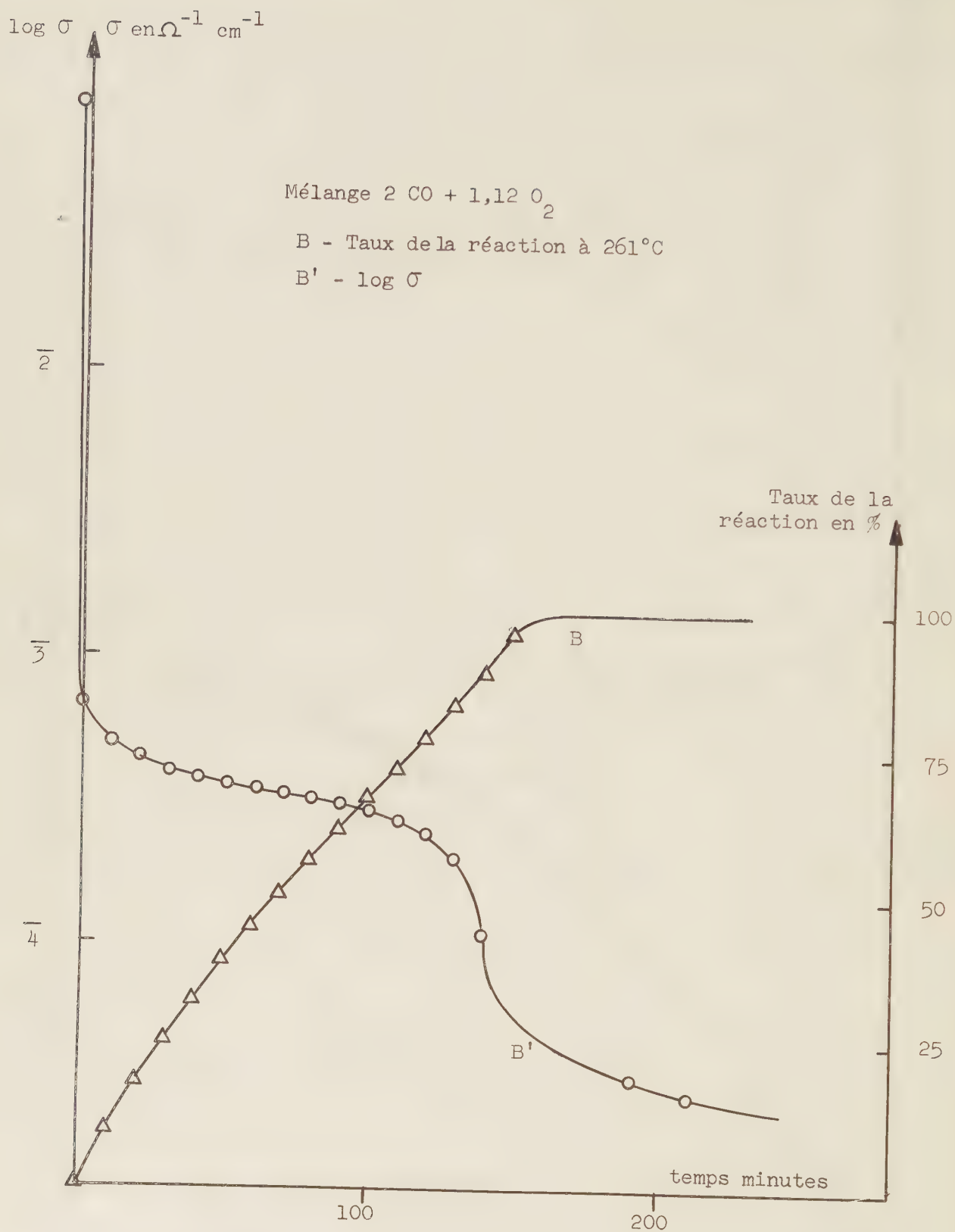


Figure 36

$\log \sigma$ σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Mélange 2 CO + 1,36 O₂

C - Taux de la réaction à 261°C

C' - $\log \sigma$

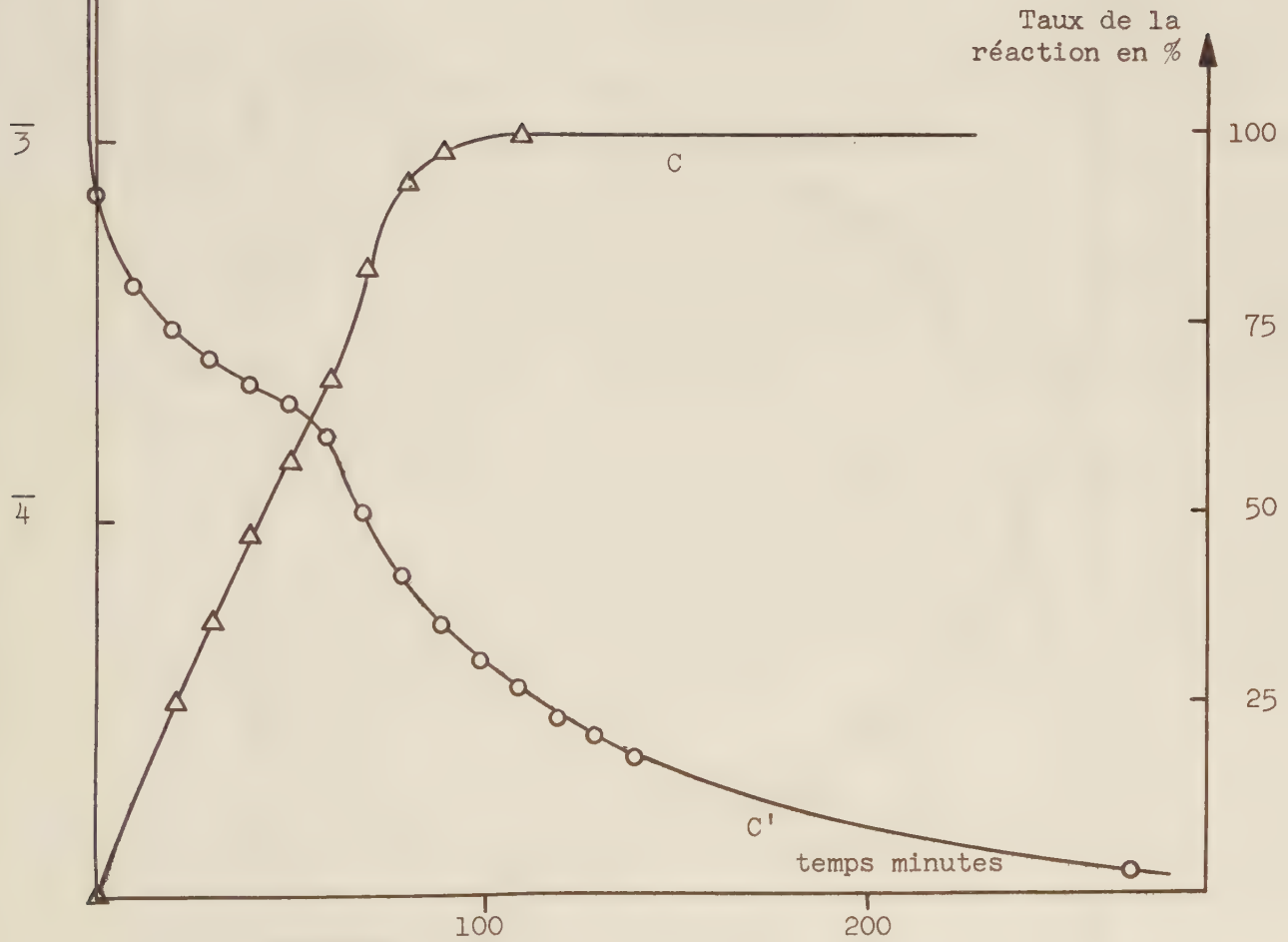


Figure 37

$\log \sigma$ σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - 88 -

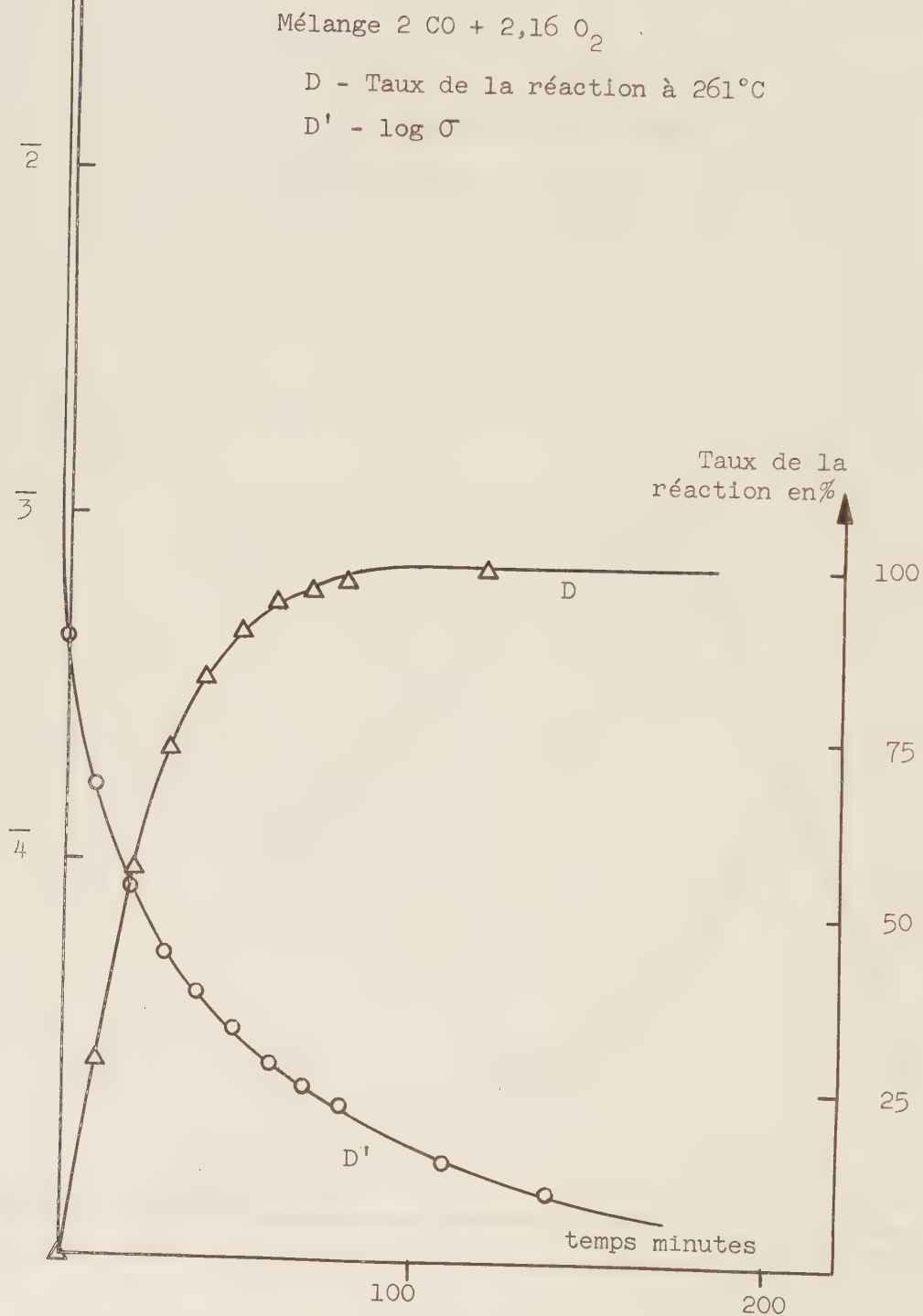


Figure 38

une valeur qui dépend de l'excès de CO (figure 39, $2 \text{ CO} + 0,92 \text{ O}_2$, figure 40, $2 \text{ CO} + 0,66 \text{ O}_2$). Dans les deux cas l'activité catalytique est sensiblement identique à celle enregistrée pour le mélange stoechiométrique.

En fin de réaction le rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ augmente, la concentration en oxygène adsorbé diminue et la conductivité électrique croît.

L'ensemble des courbes précédentes sont groupées sur la figure 41 relative à l'activité catalytique et sur la figure 42 représentant les variations de $\log \sigma$ au cours de la réaction.

Il apparaît dès maintenant que la vitesse de la réaction dépend de la pression partielle d'oxygène et dépend pas de celle de CO.

4°) Ordre global de la réaction en fonction du temps

a - Méthode différentielle

L'ordre global de la réaction a été déterminé par la méthode différentielle, pour un catalyseur ayant atteint une activité constante.

L'équation $(-dP/dt) = k P^n$ peut être écrite : $\log(-dP/dt) = \log k + n \log P$

Le logarithme de la vitesse est porté sur la figure 43 en fonction du logarithme de la pression totale, pour un mélange stoechiométrique.

Les points expérimentaux s'alignent sur une droite pour des taux de la réaction compris entre 20 % et 90 %. La pente n de la droite est égale à $1/2$ ce qui permet d'écrire

$$\log \left(- \frac{dP}{dt} \right) = k P^{1/2} \quad [63]$$

b - Méthode intégrale

La loi d'ordre $1/2$ a été appliquée aux courbes de la figure 29. Si la pression du mélange stoechiométrique est p_0 au temps zéro et p au temps t , la forme intégrale de cette loi est

$$2 (p_0^{1/2} - p^{1/2}) = kt \quad [64]$$

Les droites de la figure 44 représentent de manière très satisfaisante les transformées linéaires selon l'équation [64] des courbes de la figure 29. La constante de vitesse traduite par la pente de ces droites augmente avec les régénérations.

5°) Ordre global en fonction des concentrations

Si le mélange stoechiométrique est introduit sous des pressions initiales p_0 différentes, la vitesse initiale $(-dP/dt)_0$ varie avec p_0 .

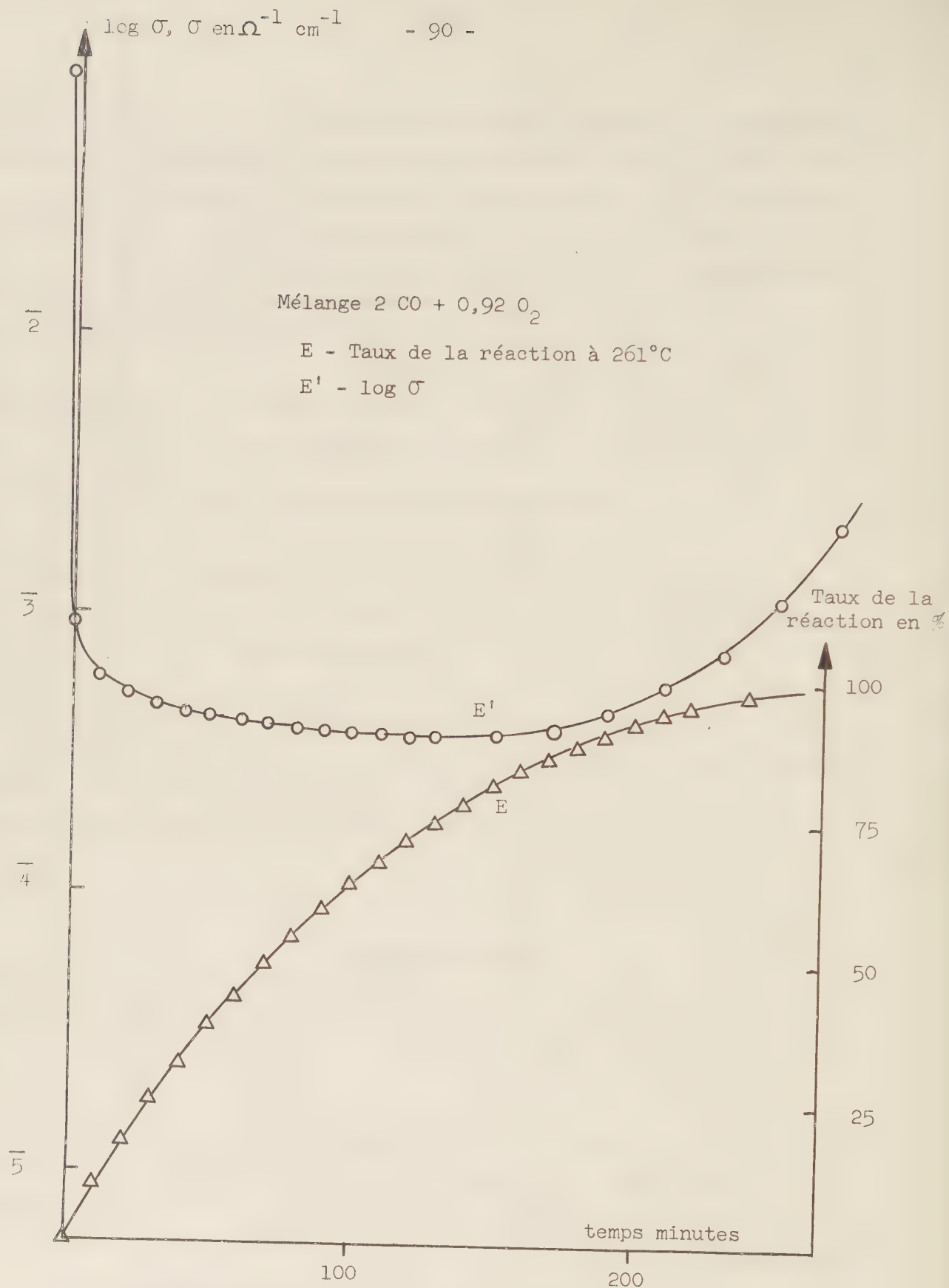


Figure 39

$\log \sigma$ σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Mélange $2 \text{ CO} + 0,66 \text{ O}_2$

F - Taux de la réaction à 261°C

F' - $\log \sigma$

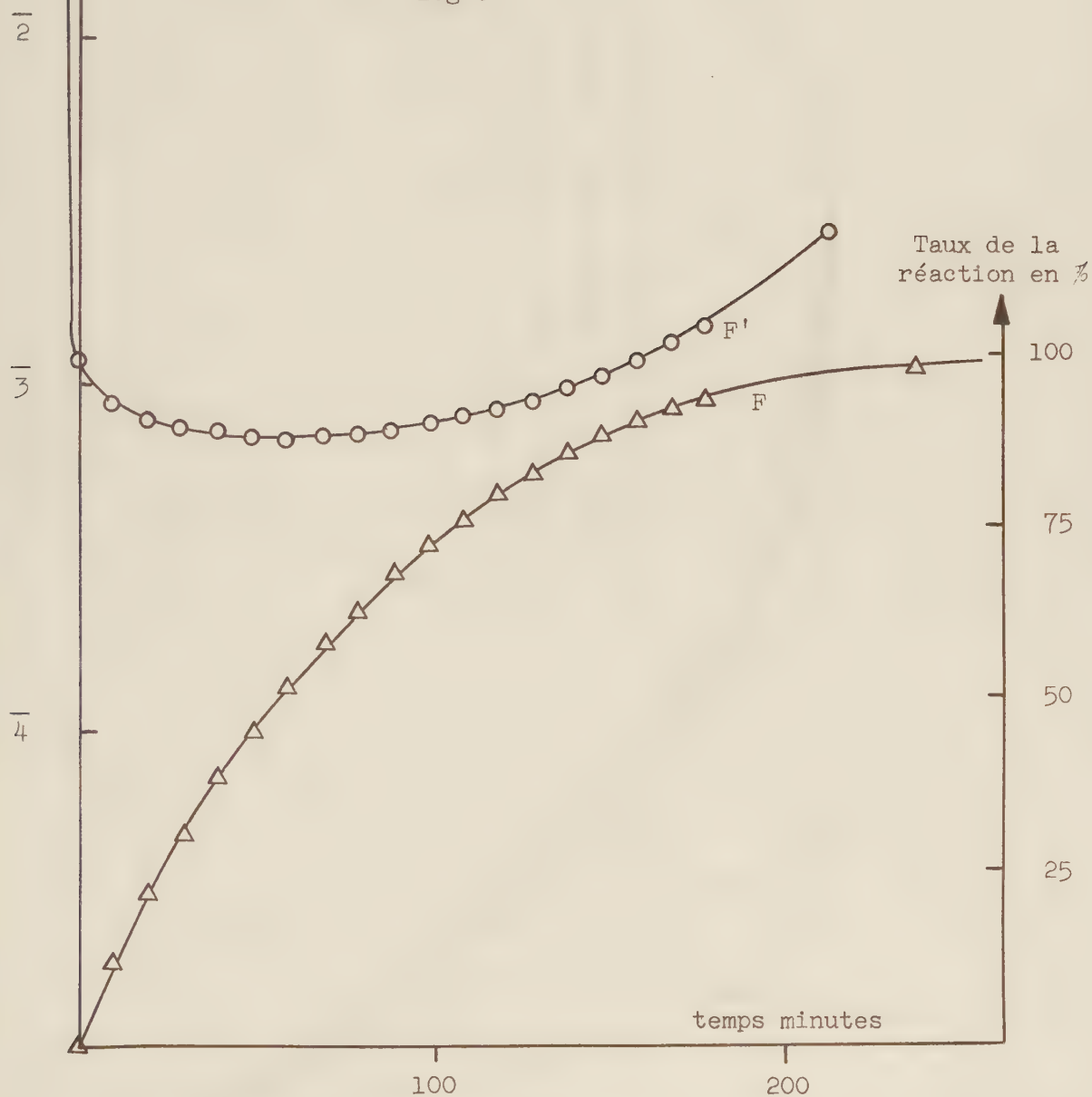


Figure 40

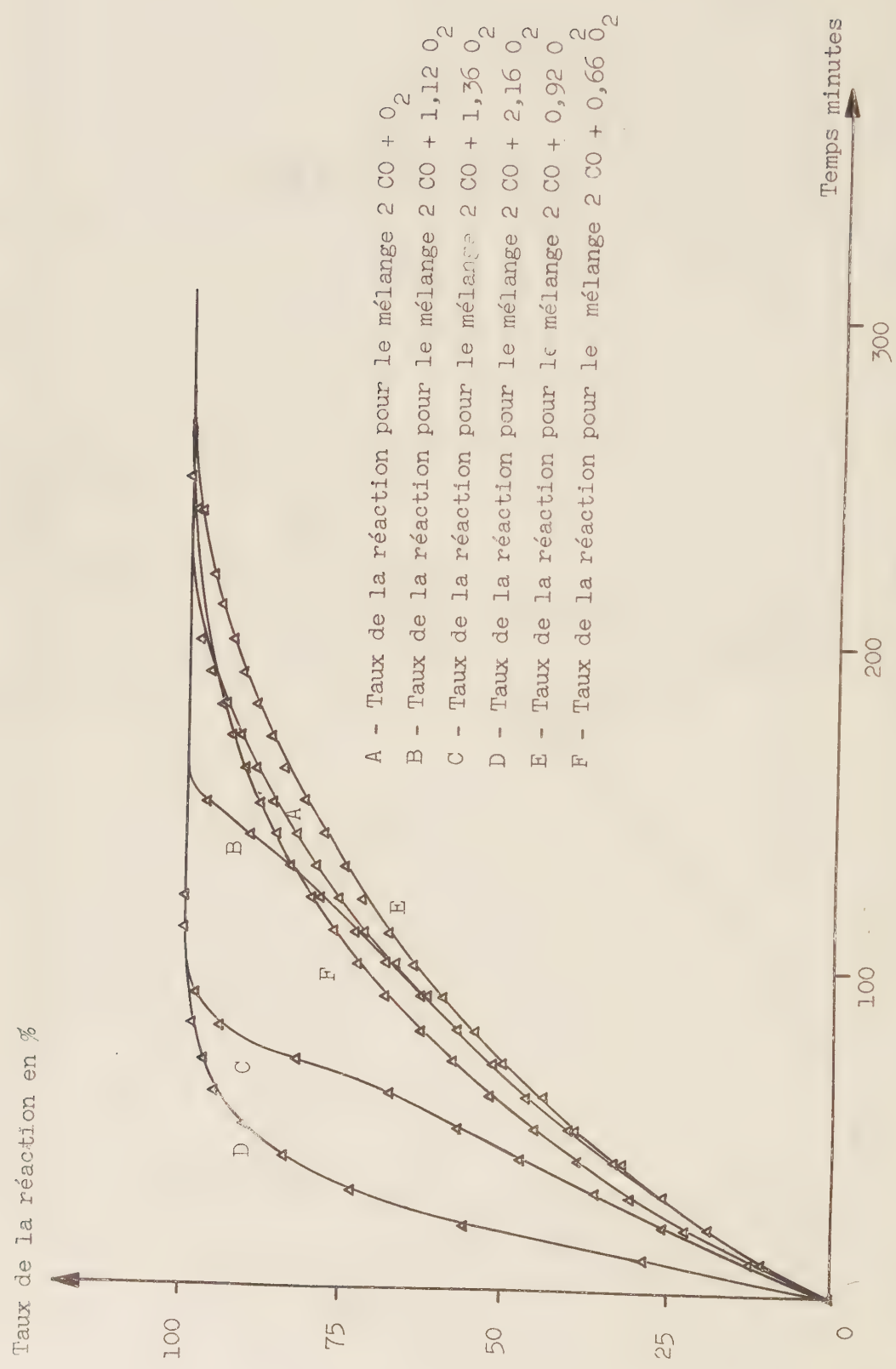


Figure 41

- A' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + \text{O}_2$
B' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + 1,12 \text{ O}_2$
C' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + 1,36 \text{ O}_2$
D' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + 2,16 \text{ O}_2$
E' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + 0,92 \text{ O}_2$
F' - $\log \sigma$ pour le mélange $2 \text{ CO} + 0,66 \text{ O}_2$

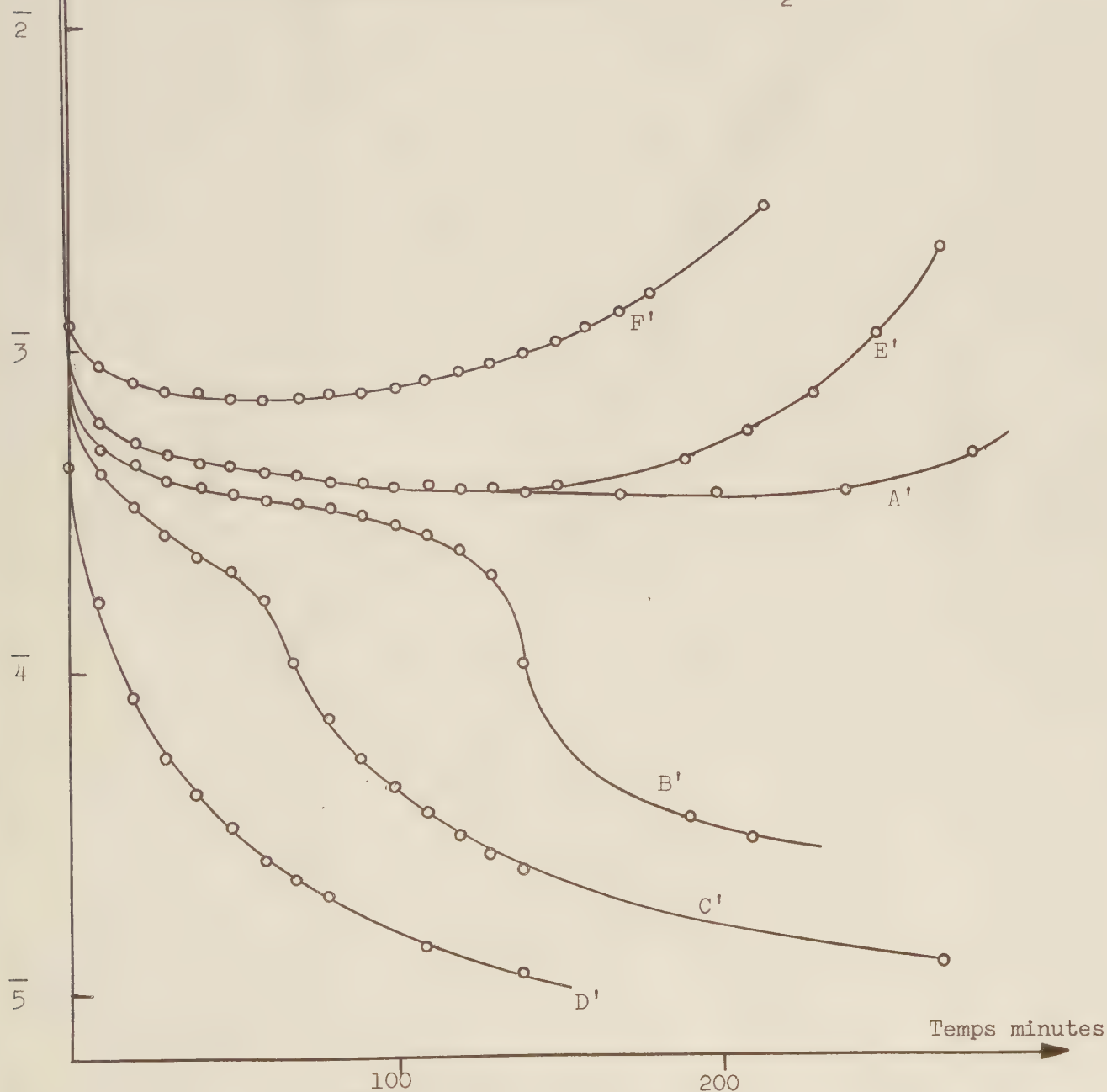


Figure 42



Figure 43

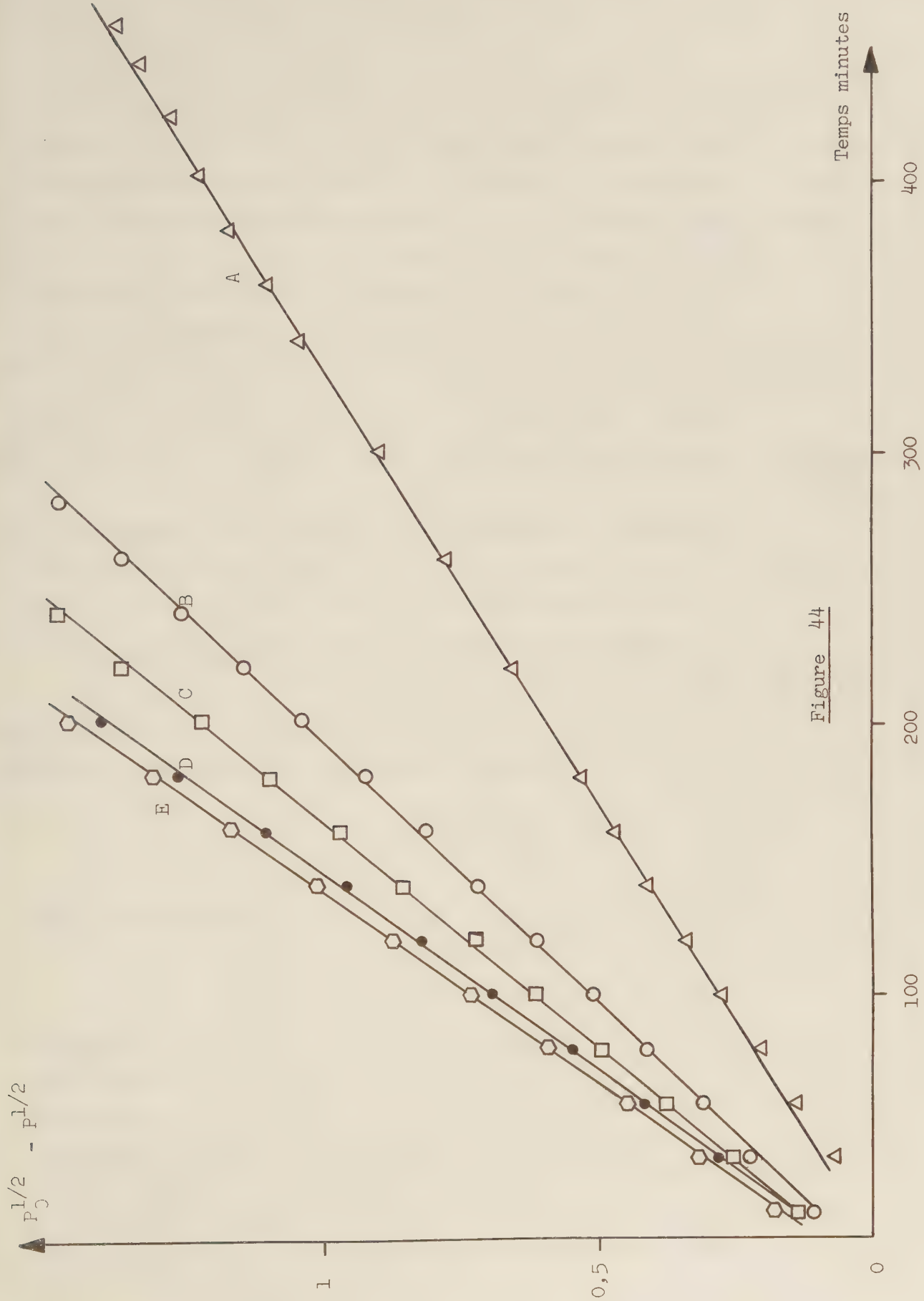


Figure 44

La pente de la droite $\log (-dP/dt)_0 = f (\log p_0)$ représente l'ordre initial qui est parfois appelé l'ordre vrai car c'est uniquement au début de la réaction que les conditions sont connues avec certitude, et que notamment le produit de la réaction n'intervient pas. Si cet ordre est différent de l'ordre par rapport au temps, c'est qu'une modification du mécanisme catalytique se produit au cours de la réaction.

La courbe de la figure 45 représente les variations de $\log (-dP/dt)_0$ avec $\log p_0$. La pente de la droite est égale à 0,6 ce qui compte tenu de l'imprécision dans la détermination de $(-dP/dt)_0$ permet de conclure que l'ordre par rapport aux concentrations est égal à l'ordre par rapport au temps.

Ce résultat était prévisible car il a déjà été montré qu'aucune variation de l'activité catalytique n'intervenait au cours de la réaction. (figure 34).

Les transformées linéaires selon l'équation [64] fournissent pour les mélanges stoechiométriques sous différentes pressions initiales p_0 une même valeur de k , peu différente de $5 \times 10^{-3} \text{ mm}^{1/2} \text{ min}^{-1}$.

6°) Influence des pressions partielles des réactifs sur la vitesse de la réaction.

La connaissance de la composition du mélange initial et de la pression totale initiale permet de déterminer à chaque instant les pressions partielles de chacun des réactifs.

La loi de vitesse qui s'écrit :

$$- \frac{dP}{dt} = k p^{1/2} \quad [65]$$

ne fait intervenir que l'ordre global. Soit x et y les ordres partiels par rapport à l'oxygène et par rapport au CO

$$- \frac{dP}{dt} = k p_{O_2}^x p_{CO}^y \quad \text{avec } x + y = 1/2 \quad [66]$$

L'écriture de cette équation n'est possible que si le produit de la réaction n'intervient pas et si l'ordre global précédent est un ordre simple.

La pression du gaz carbonique ne peut figurer dans l'équation cinétique puisque sa tension de vapeur à la température de l'azote liquide est inférieure à 10^{-8} mm Hg . Ce produit de la réaction pourrait jouer un rôle inhibiteur si la désorption de CO_2 formé à la surface était suffisamment lente et représentait une étape déterminante de la réaction. Les résultats précédents



Figure 45

semblent cependant montrer que cela n'est pas le cas.

Un argument supplémentaire en faveur de la désorption rapide de CO_2 a été fourni de la manière suivante. Avant l'étude de la réaction, le catalyseur activé à 350°C est chauffé à 261°C sous 120 mm Hg de CO_2 pendant six heures. Avant l'introduction du mélange réactionnel, la carboglace, dans le piège, est rapidement remplacée par de l'azote liquide ce qui a pour effet de condenser le CO_2 . Après ce traitement, le catalyseur n'accuse aucune diminution de l'activité catalytique.

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées dans la détermination des ordres partiels x et y .

La première consiste à suivre la réaction d'un mélange stoechiométrique jusqu'à un taux de transformation voisin de 50 % et à admettre alors dans l'enceinte réactionnelle un excès de l'un des deux réactifs. Une variation de la vitesse peut alors être enregistrée suivant la nature du gaz introduit.

Cette méthode ne présente qu'un intérêt qualitatif car les renseignements qu'elle fournit ne sont qu'approximatifs. En effet, au moment même de l'introduction d'un excès de l'un des deux gaz, le mélange n'est pas homogène et au voisinage de l'échantillon la composition est différente de celle du reste de l'enceinte.

La courbe A des figures 46 et 47 représentent les variations du taux de transformation en fonction du temps respectivement pour une introduction d'oxygène et de CO au cours de la réaction. L'oxygène provoque une forte augmentation de la vitesse réactionnelle et une décroissance de la conductivité électrique alors que l'introduction de CO ne fait que très faiblement diminuer la vitesse tout en faisant augmenter de façon appréciable la conductivité électrique.

$$\text{Dans l'équation } - \frac{dP}{dt} = k \cdot p_{\text{O}_2}^x \cdot p_{\text{CO}}^y$$

la valeur de y est nulle d'après MATSUURA (71) et d'après W. DOERFFLER et K. HAUFFE (73) pour le catalyseur à l'oxyde de zinc à 350°C .

Les résultats obtenus avec des mélanges non stoechiométriques (figure 41), montraient déjà que l'excès de CO n'influe pas beaucoup sur l'activité alors que l'excès d'oxygène l'accroît nettement. Les essais des figures 46 et 47 confirment nettement cette conclusion.

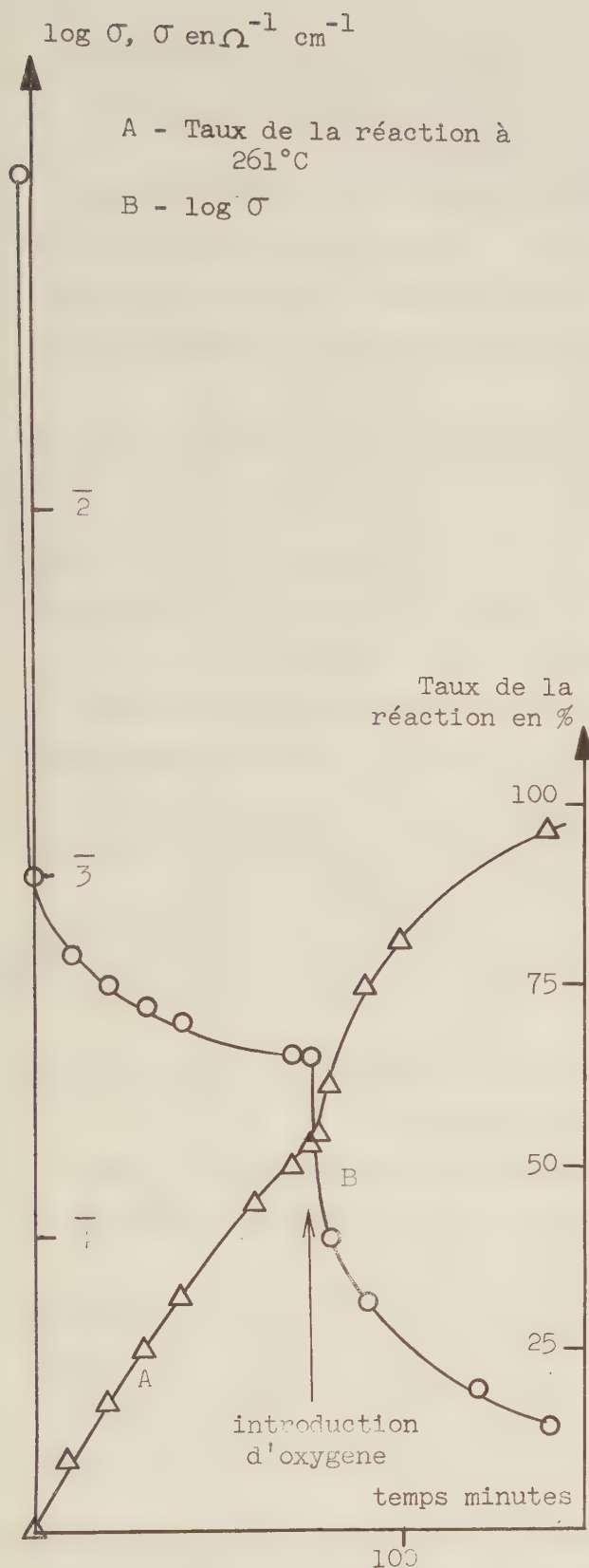


Figure 46

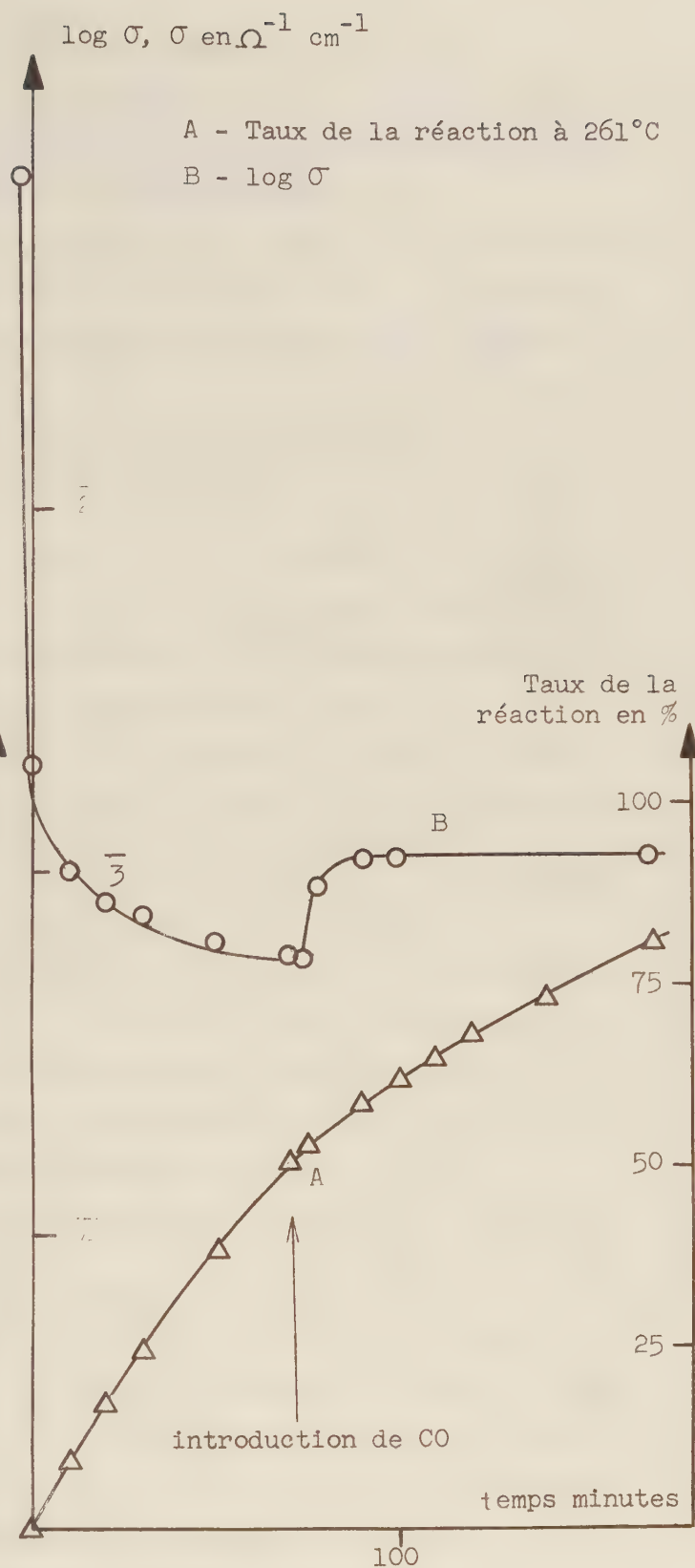


Figure 47

Afin de déterminer si la pression d'oxygène seule intervient (y serait donc nul et x serait égal à $1/2$), un essai a été réalisé avec un mélange non stoechiométrique comportant un excès de CO .

La figure 48 représente les variations de $\log (-dP/dt)$ en fonction de $\log p_{\text{O}_2}$, gaz qui n'est pas en excès. La pente de la droite est voisine de 0,7. La vitesse décroît donc plus rapidement lorsque la pression d'oxygène diminue que ne le laissait prévoir l'ordre $1/2$ par rapport à ce gaz.

Un excès de CO dans un mélange non stoechiométrique a donc une action inhibitrice d'autant plus marquée que le rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ est plus élevé. Cela est notamment bien visible sur les courbes de la figure 49 relative à un mélange stoechiométrique et à un mélange non stoechiométrique avec un excès de CO . Les vitesses initiales sont comparables mais au fur et à mesure que la réaction progresse, l'écart entre les deux courbes s'accroît.

Il a été constaté d'après les courbes des figures 36 et 37 que l'excès d'oxygène provoque au contraire une augmentation de la vitesse quand le rapport $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ prend une valeur élevée.

Il y a donc lieu de distinguer l'ordre partiel initial et l'ordre au cours du temps pour des mélanges non stoechiométriques.

L'ordre initial par rapport à chacun des deux réactifs a été déterminé en utilisant des mélanges réactionnels dans lesquels la pression initiale du deuxième réactif est constante.

Les tableaux IX et X représentant les variations de la vitesse initiale en fonction de la pression du réactif en excès.

Sur la courbe de la figure 50 les variations de $\log (-\frac{dP}{dt})_0$ sont portées en fonction de $\log (p_{\text{O}_2})_0$ pour $(p_{\text{CO}})_0 = \text{cte}$. La pente moyenne de la droite est égale à 0,6.

Les vitesses initiales mesurées dans le cas de mélanges comportant un excès de CO sont très voisines (tableau X). Compte tenu de l'imprécision dans la mesure des vitesses initiales, il est permis d'affirmer que l'ordre initial par rapport à l'oxygène est 0,5 alors que l'ordre initial par rapport à CO est nul ($y = 0$, $x = 0,5$)₀.

Cependant, au cours de la réaction, le rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ augmente dans le cas du mélange avec excès de CO tandis que l'activité catalytique diminue (figure 49) au lieu de rester semblable à celle d'un essai avec le mélange stoechiométrique.

L'ordre zéro par rapport à CO ne se conserve donc pas avec le temps, car pour des mélanges comportant un excès de ce gaz la vitesse est ralentie lorsque le rapport p_{CO}/p_{O_2} prend des valeurs élevées.

Tableau IX

Vitesse initiale mm. min ⁻¹	Pression initiale d'oxygène (mm Hg)	Pression initiale de CO (mm Hg)
2,4 10 ⁻²	0,76	1,51
2,9 10 ⁻²	1,00	1,51
3,5 10 ⁻²	1,34	1,49
3,6 10 ⁻²	1,52	1,49

Tableau X

Vitesse initiale mm. min ⁻¹	Pression initiale de CO (mm Hg)	Pression initiale d'oxygène (mm Hg)
2,1 10 ⁻²	2,48	0,62
2,3 10 ⁻²	2,10	0,63
2,3 10 ⁻²	1,66	0,61
2,2 10 ⁻²	1,26	0,62

Tableau XI

k mm ^{1/2} min ⁻¹	t °C
1,19 10 ⁻³	222
1,70 10 ⁻³	232
2,46 10 ⁻³	242
3,30 10 ⁻³	256
5,00 10 ⁻³	266



Figure 48

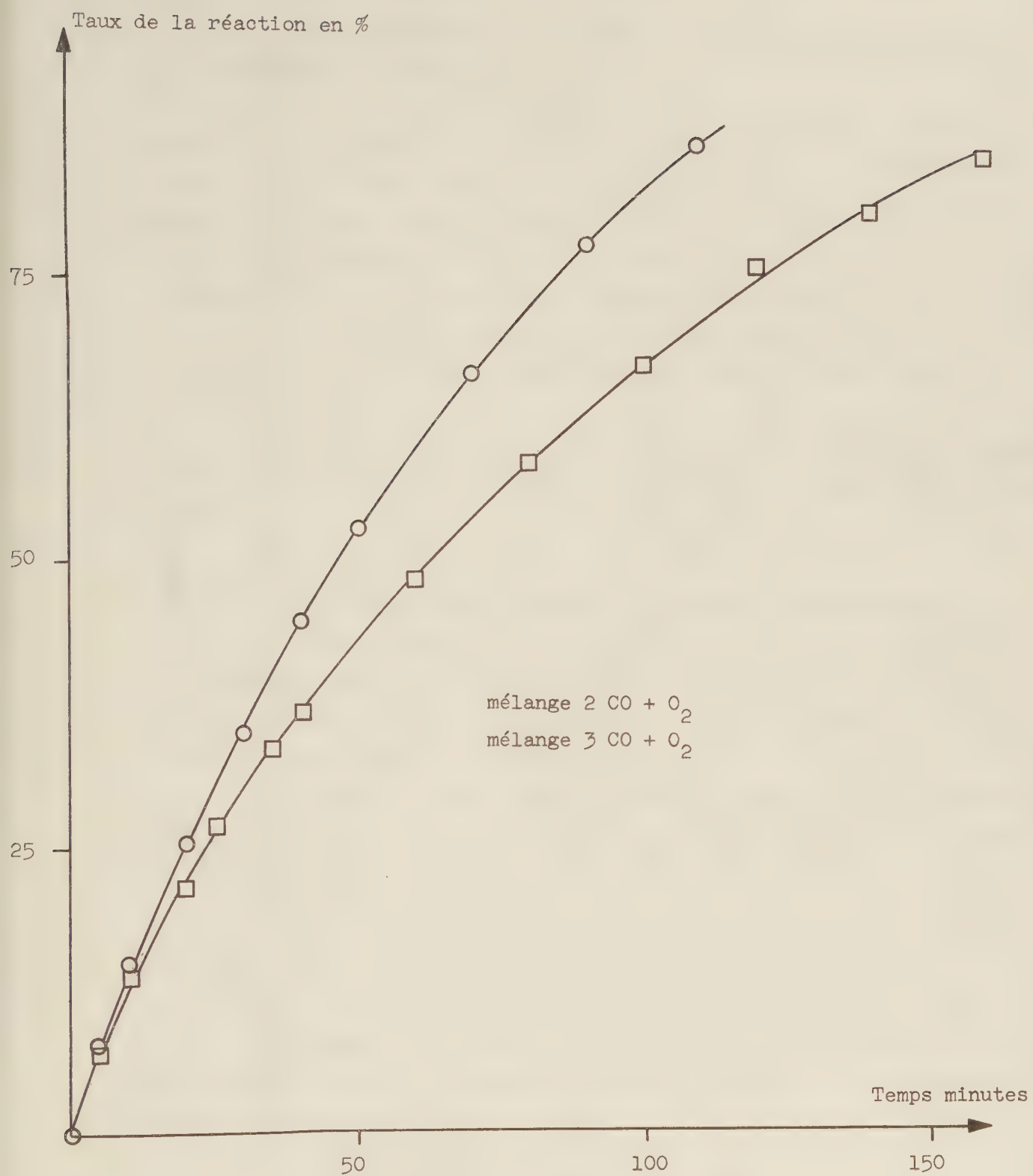


Figure 49



Figure 50

7°) Influence de la température de la réaction sur la constante de vitesse : énergie d'activation

L'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée dans un domaine de températures s'étendant de 222°C à 266°C. Avant l'introduction du mélange stoechiométrique, le catalyseur est activé à 350°C sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) pendant 54 heures.

Les courbes de la figure 51 représentent les variations du taux de transformation en fonction du temps pour chacune des températures considérées.

Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau XI ont été calculées à partir de transformées linéaires d'ordre global 1/2 (équation 61, figure 52).

L'énergie apparente d'activation de la réaction a été déterminée en portant les valeurs des constantes de vitesse dans un diagramme d'Arrhénius (figure 53).

$$E_a = 15,9 \text{ kcal/mole}$$

8°) Influence du dopage sur l'énergie d'activation.

Le dopage consiste à introduire des ions étrangers tels que Li^+ ou Ga^{+++} dans le réseau de l'oxyde de zinc (Chapitre I). Il modifie la position du niveau de Fermi et par conséquent peut avoir une influence importante sur l'activité catalytique de l'échantillon (14).

Les énergies apparentes d'activation obtenues avec des catalyseurs dopés au lithium ou au gallium, et activés sous vide à 350°C, sont respectivement égales à 15,9 kcal/mole et à 17,20 kcal/mole (figure 53).

Les valeurs de la conductivité électrique observées à l'équilibre dans le cas d'une réaction effectuée à 261°C sont égales à $3,2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{ZnO} + \text{Li}$ et à $1,25 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{ZnO} + \text{Ga}$. Dans le cas de l'oxyde de zinc pur la conductivité avait une valeur voisine de $3,2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le dopage qui est donc efficace n'exerce aucune influence sur la réaction dont l'étape déterminante ne fait par conséquent pas intervenir un transfert électronique.

9°) Inhibition par le gaz carbonique

Au cours de tous les essais précédents, le gaz carbonique était condensé au fur et à mesure de sa formation. L'emploi dans le piège du mélange carboglace-acétone à la place de l'azote liquide permet au contraire l'accumulation de CO_2 dans la phase gazeuse.

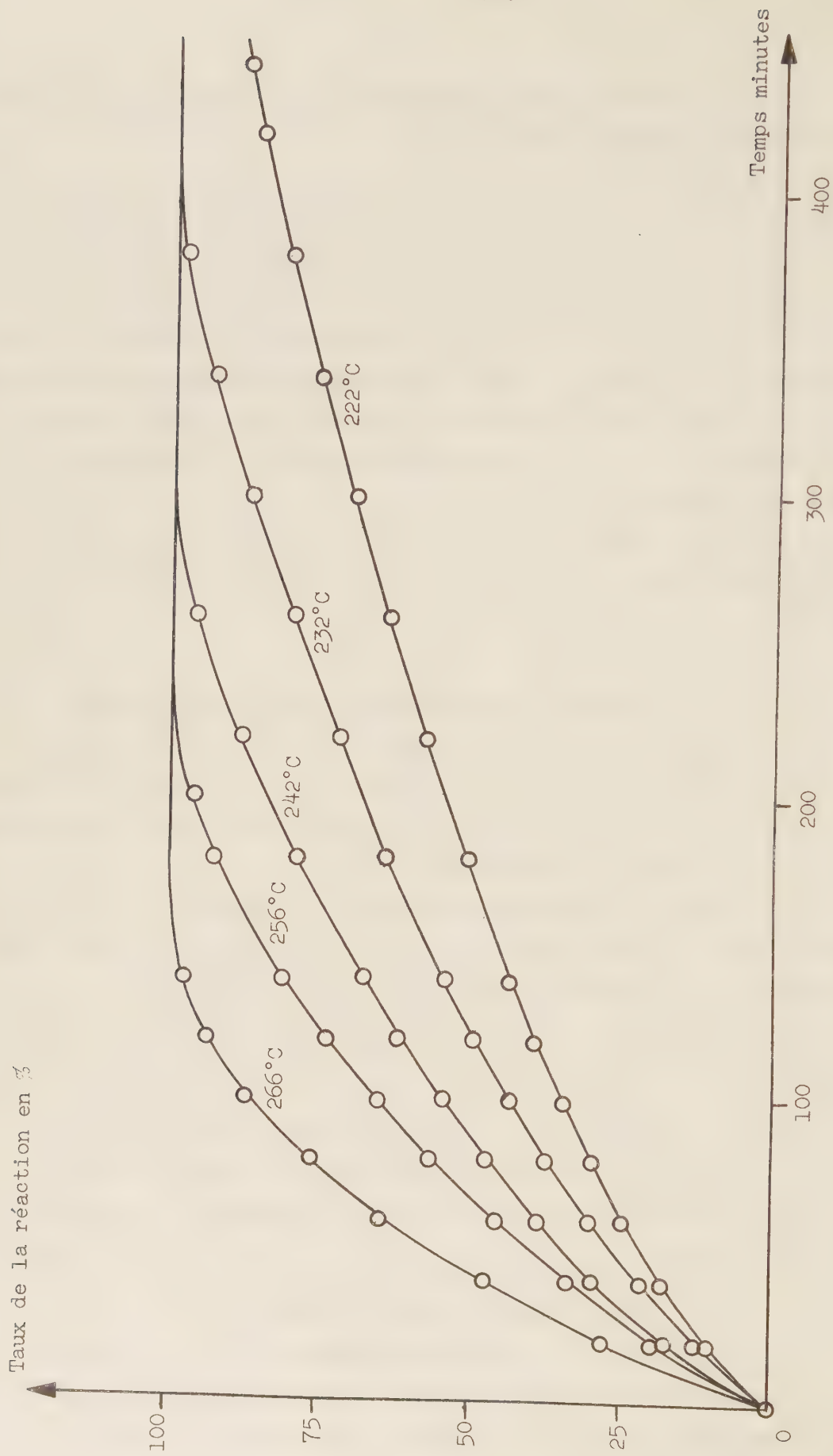


Figure 51



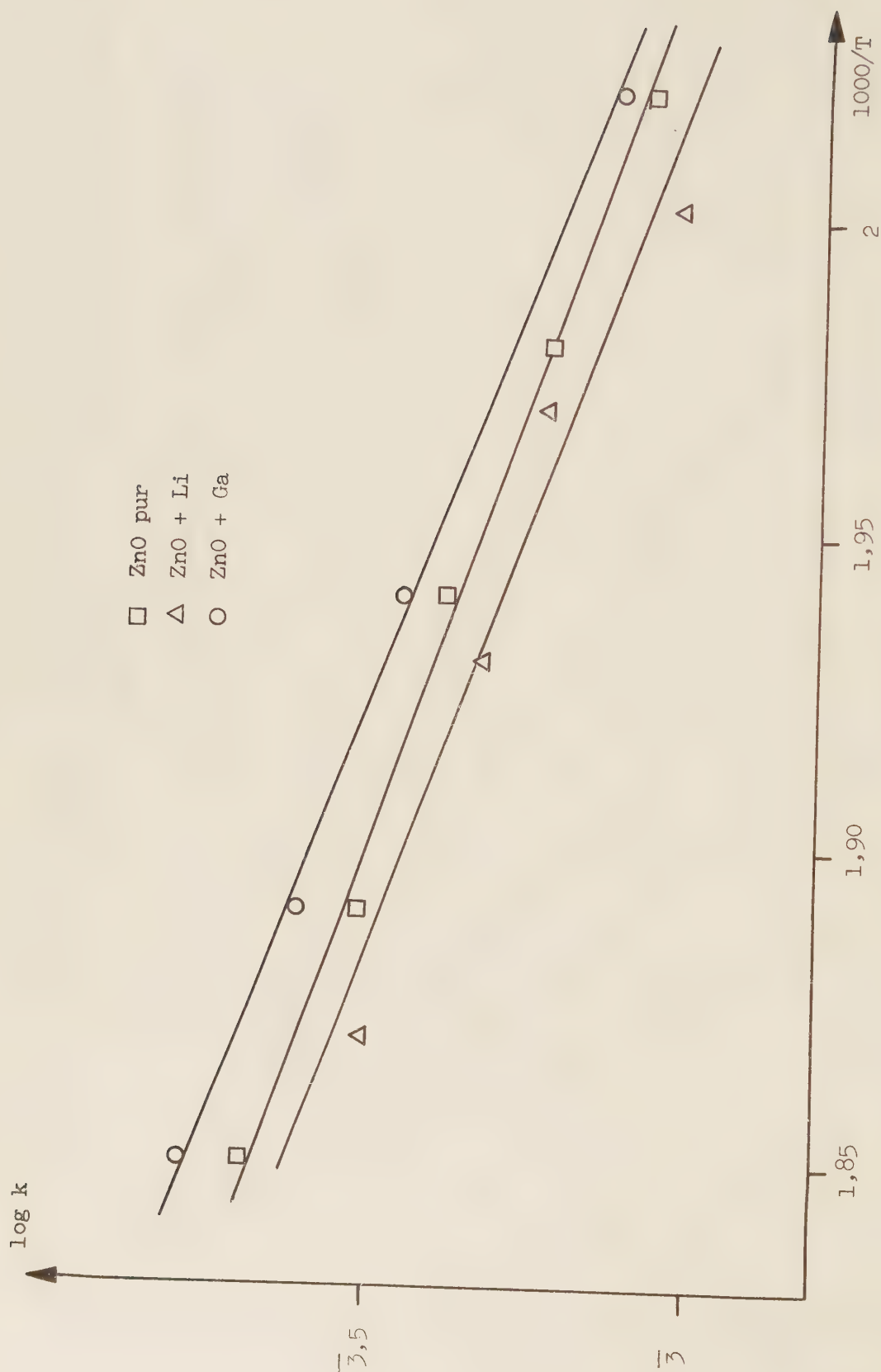


Figure 53

Les courbes des figures 54 et 55 représentent les variations du taux de la réaction et de $\log \sigma$ en fonction du temps pour un mélange réactionnel comportant un excès d'oxygène. Dans un cas le gaz carbonique est piégé, dans l'autre il reste dans la phase gazeuse.

Au début de la réaction, le CO_2 formé est sans influence sur la vitesse. Cependant, lorsque sa pression partielle croît il exerce une action inhibitrice (Courbe B de la figure 54).

Le blocage par le gaz carbonique des sites actifs dans l'adsorption de l'oxygène (Chapitre III), semble responsable à la fois de ce phénomène et de la diminution plus lente de la conductivité électrique avec le temps observée sur la courbe B par rapport à la courbe A (figure 55).

En fin de réaction, lorsque CO_2 initialement accumulé est piégé en remplaçant le mélange carboglace-acétone par de l'azote liquide, la conductivité électrique décroît plus rapidement (Courbe B de la figure 55).

L'ensemble de ces résultats peut être interprété par l'adsorption compétitive de O_2 et de CO_2 déjà discutée dans le chapitre III. Si ce deuxième gaz n'est pas piégé au fur et à mesure de sa formation (Courbe B de la figure 55), il occupe des sites de la surface de plus en plus nombreux, et la chimisorption de l'oxygène est gênée. La conductivité électrique décroît alors plus lentement que sur la courbe A de la figure 55 (O_2 piégé) car la concentration en $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ est plus faible.

Parallèlement le recouvrement de la surface par $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ provoque la diminution de l'activité catalytique ce qui semble démontrer que c'est l'oxygène adsorbé qui intervient dans l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel.

IV - Interprétation des résultats

1°) Interprétation des résultats d'activation

L'activité de l'oxyde de zinc dans la réaction d'oxydation de CO est fortement influencée par le traitement préalable subi par le catalyseur.

Le chauffage de l'échantillon sous vide poussé (10^{-6} mm Hg), ou en atmosphère de CO confère à ZnO une activité initiale bien supérieure à celle enregistrée après un traitement par l'oxygène.

Dans le premier cas, la conductivité électrique de l'échantillon, traduit un écart important à la stoechiométrie de ZnO qui contient alors en

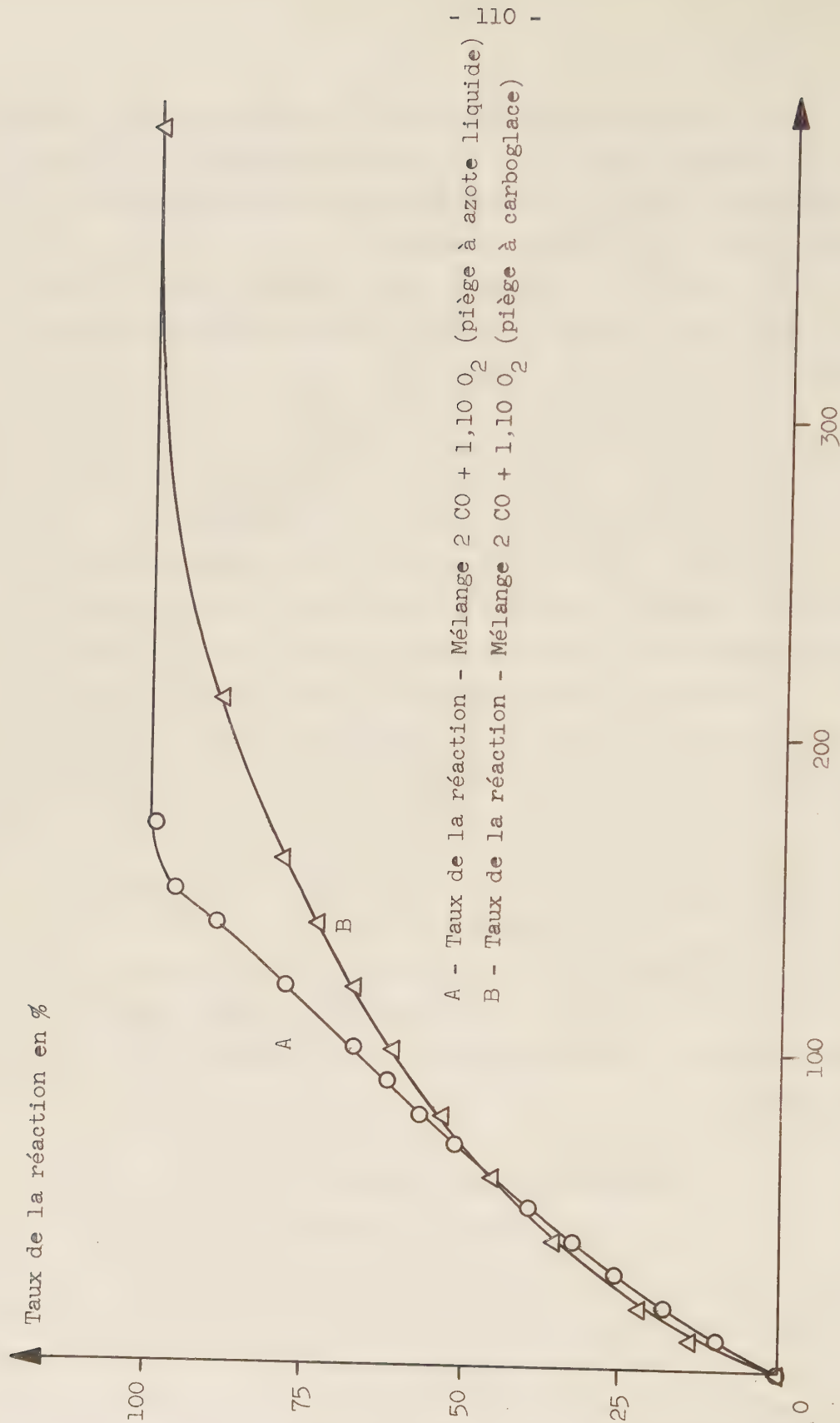


Figure 54

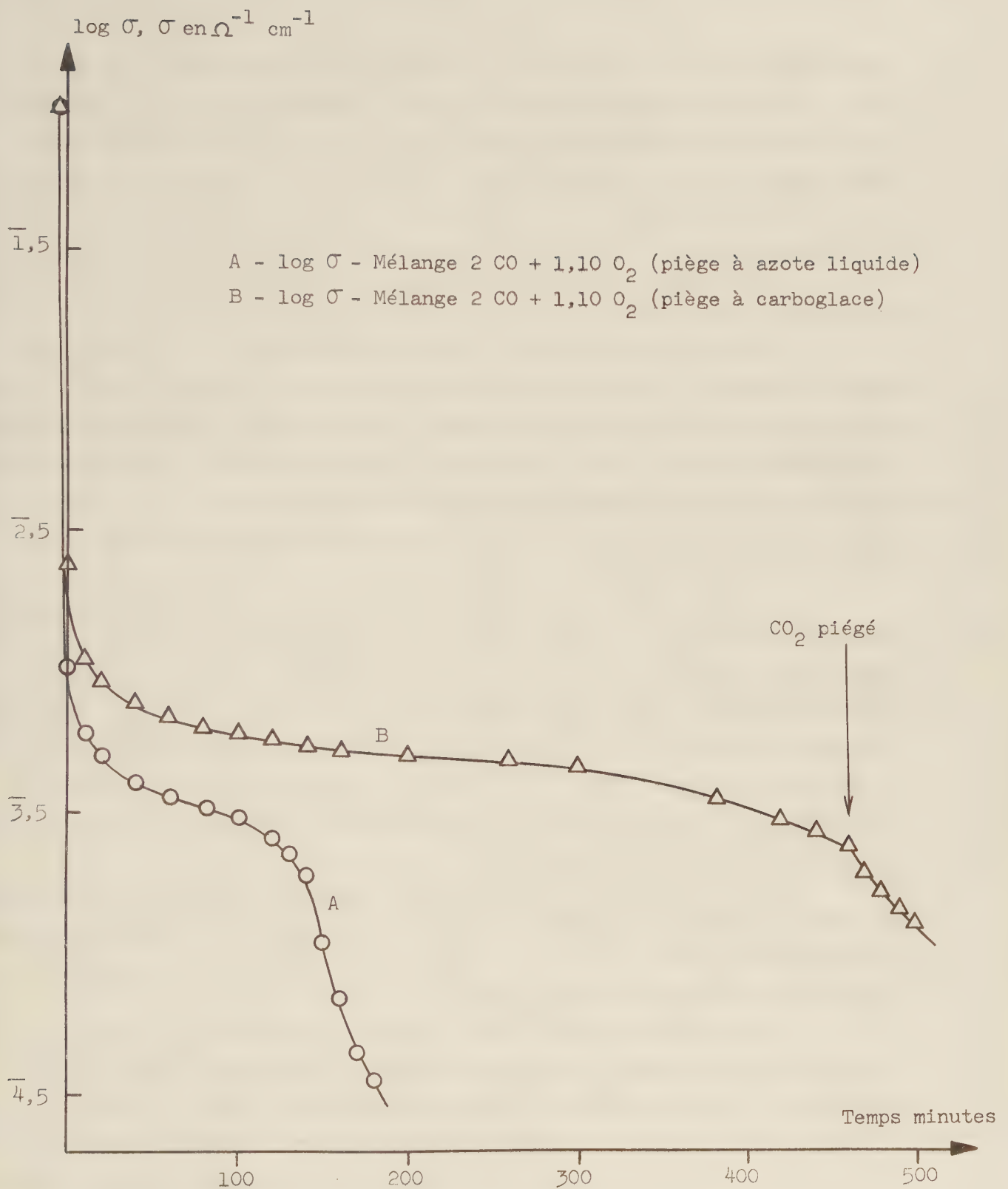


Figure 55

surface des ions Zn_i^+ ou atomes Zn_i^0 (ou des lacunes anioniques $\square$ ou $\equiv$).

Dans le deuxième cas au contraire l'échantillon est initialement sensiblement stoechiométrique, mais l'action réductrice de CO du mélange réactionnel permet le départ d'ions O^{--} du réseau. La concentration en défauts Zn_i^0 , Zn_i^+ , $\square$ ou $\equiv$ augmente alors au cours de la réaction ainsi que l'activité catalytique, ce qui se traduit par une période d'induction sur la figure 33.

L'apparition de défauts dans le réseau de ZnO, susceptibles de devenir les sites actifs, est donc un facteur favorable à la réaction.

Le traitement préalable à 261°C par l'oxygène de l'oxyde de zinc activé à 350°C est responsable d'une diminution de la vitesse initiale (figure 32). Au contraire la présence d'un excès d'oxygène dans le mélange réactionnel à 261°C qui se traduit par une diminution plus rapide de la conductivité électrique, provoque une augmentation de la vitesse (figures 36, 37). De plus, l'activité catalytique de l'échantillon n'est pas modifiée sous l'influence répétée du mélange réactionnel (figure 34).

La chimisorption de l'oxygène pourrait donc conduire à la formation à 261°C de deux types d'espèces adsorbées. La première, défavorable à la réaction, serait constituée par des ions O^{--} par analogie avec le comportement d'un solide initialement stoechiométrique. Au contraire les ions $\text{O}_{(\text{ads})}$ liés réversiblement au catalyseur pourraient constituer l'espèce active dans la réaction. La recombinaison de O^{--} avec des sites de la surface créés par l'activation solide peut rendre plus difficile l'adsorption de l'oxygène sous la forme active $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ et ainsi, être défavorable à la réaction.

La formation de O^{--} qui confère au catalyseur une activité moindre ne semble possible que lorsque l'oxygène pur est admis au préalable au contact de l'échantillon. En effet c'est seulement dans ce cas qu'une diminution de l'activité est enregistrée initialement.

Par contre les ions O^{--} ne semblent plus prendre naissance lorsque l'oxygène est additionné de CO dans le mélange réactionnel. Ceci provient soit du fait que l'oxyde de carbone, dont la chimisorption forte a dû être envisagée pour expliquer l'ordre 0 de la réaction par rapport à ce gaz, bloque les sites sur lesquels les ions O^{--} peuvent se former, soit que leur vitesse de formation à partir de $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ devienne inférieure à la vitesse de la réaction.

2°) Interprétation des résultats de conductivité

Le traitement préalable du catalyseur sous pression réduite ou en atmosphère de CO a pour effet de créer des sites actifs dans la réaction.

L'ordre 1/2 par rapport à l'oxygène ne peut être interprété que par l'adsorption faible de ce gaz sous forme dissociée (74). L'ordre zéro par rapport à l'oxyde de carbone, implique que CO s'adsorbe fortement. La fraction des sites occupés par CO_(ads) est alors voisine de l'unité.

L'oxygène et l'oxyde de carbone peuvent s'adsorber sur les mêmes sites ou sur des sites différents. Les espèces O_(ads)⁻ et CO_(ads) libèrent la surface soit par désorption soit par réaction. A l'état stationnaire la vitesse d'adsorption de chaque gaz est alors égale à sa vitesse de désorption ou à sa vitesse de réaction suivant que l'une ou l'autre est plus élevée.

a - Adsorption de CO et O₂ sur les mêmes types de sites

$$\frac{d \theta_{O^-}}{dt} = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO})^2 [e^-]^2 - k_{-1} \theta_{O^-}^2 - k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO} \quad [67]$$

$$\frac{d \theta_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO}) - k_{-2} \theta_{CO} - k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO} \quad [68]$$

b - Adsorption de CO et O₂ sur des sites différents

$$\frac{d \theta_{O^-}}{dt} = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_{O^-})^2 [e^-]^2 - k_{-1} \theta_{O^-}^2 - k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO} \quad [67']$$

$$\frac{d \theta_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO} (1 - \theta_{CO}) - k_{-2} \theta_{CO} - k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO} \quad [68']$$

$k_{-1} \theta_{O^-}^2$ et $k_{-2} \theta_{CO}$ représentent les vitesses de désorption des espèces O_(ads)⁻ et CO_(ads) et $k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO}$ leur vitesse de réaction.

Une interprétation des résultats de conductivité électrique groupés sur la figure 42 ne peut être fournie que dans le cas de la chimisorption compétitive de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sur le même type de sites, la vitesse de désorption étant pour chaque gaz supérieure à sa vitesse de réaction. Ce sont donc les équations [67] et [68] qui sont applicables avec $k_{-1} \theta_{O^-}^2 \gg k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO}$ et $k_{-2} \theta_{CO} \gg k' \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO}$

$$\frac{d \theta_{O^-}}{dt} = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO})^2 [e^-]^2 - k_{-1} \theta_{O^-}^2 \quad [69]$$

$$\frac{d \theta_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO} (1 - \theta_{O^-} - \theta_{CO}) - k_{-2} \theta_{CO} \quad [70]$$

$$\text{d'où } \theta_{O^-} = \frac{k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}} \quad [71]$$

$$\text{avec } k_{O^-} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{et } k_{CO} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]$ est négligeable devant 1 puisque la chimisorption de l'oxygène est faible. L'adsorption de CO doit être forte (ordre zéro par rapport à CO), donc $1 \ll k_{CO} p_{CO}$ pour des pressions assez élevées de ce gaz.

$$\text{d'où } \theta_{O^-} = \frac{k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_{CO} p_{CO}} \quad [71']$$

$$\text{mais } \theta_{O^-} = \frac{[e_0]}{k} \quad [71'']$$

Les équations [71'] et [71''] permettent d'expliciter $[e^-]$

$$[e^-] = A \times \frac{1 + k_{CO} p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad [72]$$

$$\text{avec } A = \frac{[e_0]}{k \cdot k_{O^-}}$$

La conductivité électrique étant proportionnelle à $[e^-]$

$$\sigma = A' \times \frac{1 + k_{CO} p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad [73]$$

La figure 42' représente les variations en fonction du temps de $\log \sigma$, calculé à partir de l'équation [73] et des résultats expérimentaux (figure 36, 37, 38, 39, 40).

La constante k_{CO} a dû être choisie arbitrairement égale à 28 pour que les courbes qui se correspondent sur les figures 42 et 42' soient peu distantes.

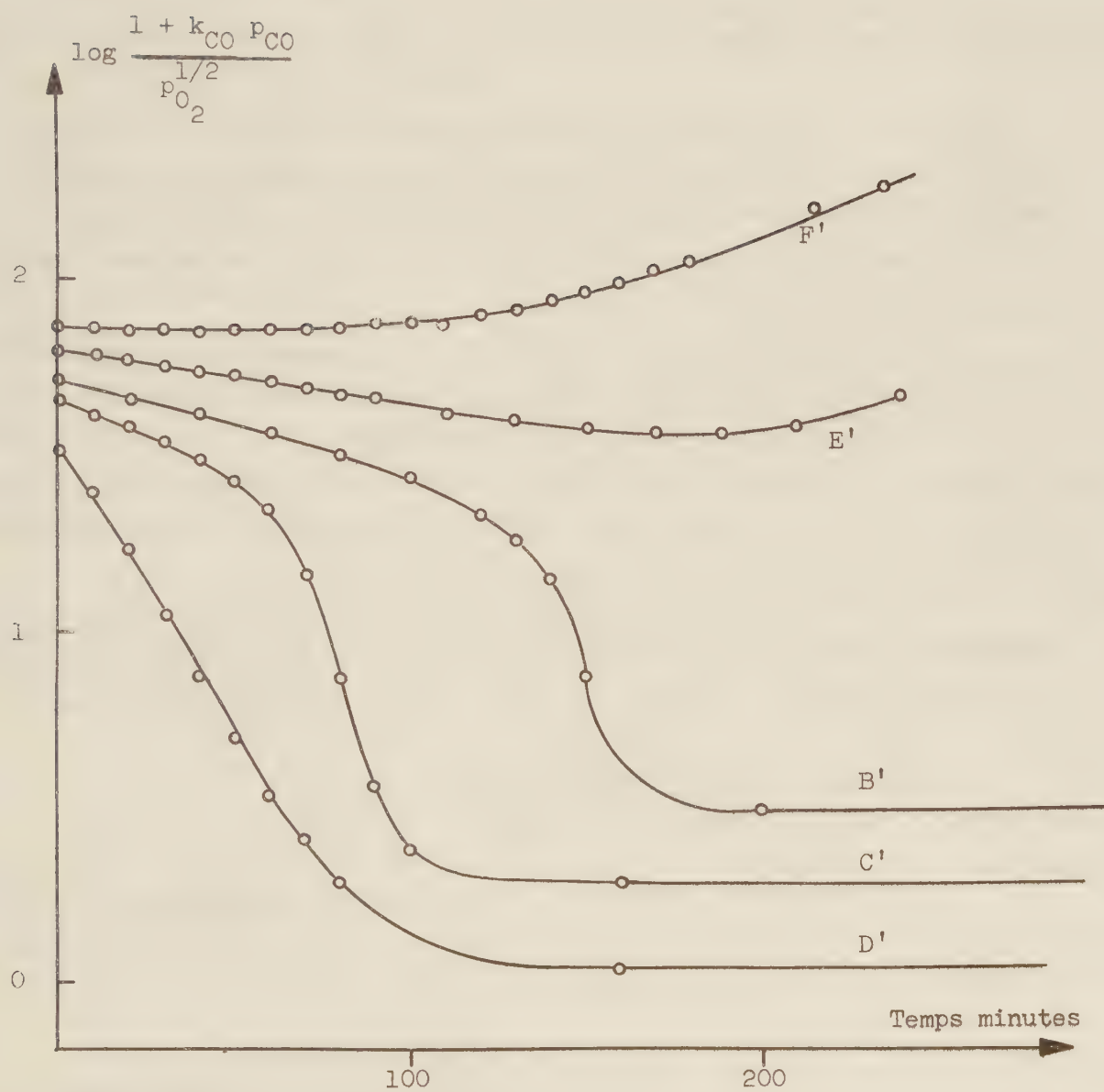
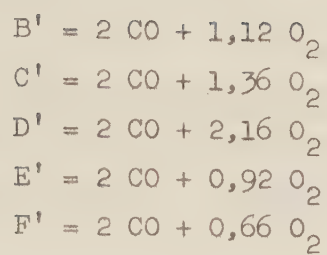


Figure 42'

Cette valeur élevée de k_{CO} confère à θ_{CO} calculé à partir de l'équation [70'] tirée des équations [69] et [70], une valeur voisine de 1 ce qui est en parfait accord avec les résultats cinétiques.

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_{CO} p_{CO}} \quad [70']$$

Dans le cas de mélanges réactionnels à excès d'oxygène, $\log \frac{1 + k_{CO} p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}}$ prend rapidement une valeur constante en fin de réaction (figure 42' courbes B', C', D') alors que $\log \sigma$ continue à décroître légèrement (figure 42). Cela peut être attribué au fait que l'échantillon est alors soumis à l'influence de l'oxygène seul et que la transformation $O_{(ads)}^- \rightarrow O^-$ qui n'avait pas lieu au cours de la réaction se produit, entraînant une diminution supplémentaire de conductivité.

Dans le cas de mélange à excès de CO, l'augmentation plus rapide de la conductivité en fin de réaction, sur les courbes expérimentales E et F de la figure 42 par rapport aux courbes théoriques E' et F' de la figure 42' peut provenir de l'erreur commise dans l'écriture de l'équation [70] qui ne tient pas compte de la légère augmentation de la concentration en électrons de conductivité lors de la chimisorption de CO.

Si l'existence de l'oxygène adsorbé sous la forme atomique $O_{(ads)}$ est prise en considération, l'interprétation donnée aux résultats de conductivité électrique reste la même. En effet l'équation [71] devient alors

$$\theta_O = \frac{k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]}{1 + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{CO} p_{CO}}$$

La chimisorption faible de l'oxygène permet de négliger $k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]$ devant $1 + k_{CO} p_{CO}$ et de retrouver l'équation simplifiée [71'] qui conduit à l'équation [73].

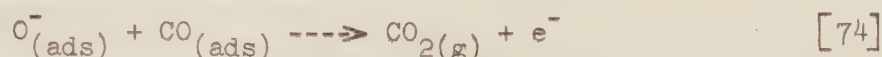
2°) Interprétation des résultats cinétiques

Dans l'interprétation des résultats de conductivité électrique, il a été nécessaire d'envisager une chimisorption compétitive de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sur les mêmes sites.

La fraction des sites recouverts par $\text{CO}_{(\text{ads})}$ est voisine de 1, car, comme le montrent les résultats cinétiques la surface est sensiblement saturée par ce gaz (ordre partiel zéro). L'adsorption de l'oxygène est faible, car l'ordre partiel fait intervenir sa pression.

Il importe d'examiner comment les conclusions tirées des résultats de conductivité s'accordent avec les résultats cinétiques.

a - La réaction a lieu entre les espèces $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ et $\text{CO}_{(\text{ads})}$ adsorbées sur les mêmes sites.



La vitesse de la réaction v est alors égale à :

$$v = C \times [\text{O}_{(\text{ads})}^-] \times [\text{CO}_{(\text{ads})}] \quad [75]$$

$$\text{ou } v = C' \times \theta_{\text{O}^-} \times \theta_{\text{CO}} \quad [76]$$

mais il a été montré au chapitre II que si la conductivité électrique de ZnO varie avec $p_{\text{O}_2}^{-1/2}$, le recouvrement θ_{O^-} est pratiquement constant.

$$\theta_{\text{O}^-} = \frac{[\text{e}_\text{O}]}{k} \quad [48] \quad , \text{ et } \theta_{\text{CO}} = 1$$

$$\text{d'où } v = C' \times \frac{[\text{e}_\text{O}]}{k} \quad [77]$$

Si l'équation cinétique [77] était vérifiée, l'ordre par rapport à l'oxygène et par rapport à l'oxyde de carbone aurait dû être zéro, ce qui n'est pas le cas.

La réaction ne peut donc avoir lieu entre $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ et $\text{CO}_{(\text{ads})}$.

La chimisorption de l'oxygène sous la forme atomique $\text{O}_{(\text{ads})}$ a été envisagée au paragraphe II - 2°) du Chapitre II. Il est possible que cette espèce non chargée soit plus réactive que l'espèce $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, avec laquelle elle est en équilibre (38).



b - La réaction a lieu entre les espèces $\text{O}_{(\text{ads})}$ et $\text{CO}_{(\text{ads})}$ adsorbées sur les mêmes sites.



$$\theta_{\text{O}} = \frac{k_{\text{O}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + k_{\text{O}} p_{\text{O}_2}^{1/2} + k_{\text{O}^-} p_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{e}^-] + k_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}$$

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}}$$

$$\theta_O = \frac{O_{ads}}{[s]_0}, \quad \theta_{CO} = \frac{CO_{ads}}{[s]_0}$$

$[O_{ads}]$ et $[CO_{ads}]$ sont les concentrations en espèces adsorbées.

$[s]_0$ est la concentration initiale en sites S

$$vitesse = C \cdot [O_{ads}] [CO_{ads}] \quad [79]$$

$$v = C [s]_0^2 \theta_O \theta_{CO}$$

$$v = C' \theta_O \theta_{CO} = C' \frac{k_O p_{O_2}^{1/2} k_{CO} p_{CO}}{(1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO})^2} \quad [80]$$

Les résultats cinétiques et ceux de conductivité électrique ont conduit à admettre que l'oxygène recouvre faiblement la surface alors que la fraction des sites occupés par CO est voisine de 1.

$$1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] \ll k_{CO} p_{CO}$$

$$v = C' \frac{k_O}{k_{CO}} \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}} = C'' \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}} \quad [81]$$

Cette expression fournit bien l'ordre partiel 1/2 par rapport à l'oxygène, mais ne rend pas compte de l'ordre partiel égal à zéro pour CO.

c - O₂ et CO s'adsorbent sur deux types de sites S et S'

$$\theta_O = \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]}, \quad \theta_{CO} = \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_{CO} p_{CO}}$$

$$\theta_O = \frac{[O_{ads}]}{[s]_0}, \quad \theta_{CO} = \frac{[CO_{ads}]}{[s']_0}$$

$$v = C [O_{ads}] [CO_{ads}]$$

$$v = C [s]_0 [s']_0 \theta_O \cdot \theta_{CO}$$

$$v = C' \theta_O \cdot \theta_{CO} = C' \times \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-]} \cdot \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_{CO} p_{CO}}$$

S'il est encore admis que CO est fortement adsorbé et O₂ faiblement

$$k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] \ll 1 \ll k_{CO} p_{CO}$$

$$v = C' k_O p_{O_2}^{1/2} = C'' p_{O_2}^{1/2} p_{CO}^0 \quad [82]$$

Ce cas correspond bien à l'ordre 0 par rapport à CO et à l'ordre 1/2 par rapport à O₂. Mais ce mécanisme ne peut expliquer ni l'effet retardateur de CO lorsque p_{CO}/p_{O₂} est grand, ni les résultats de conductivité électrique.

d - Concurrence d'adsorption de CO et O₂ sur un type de sites S, alors qu'un autre type de sites S' n'adsorbe que l'oxyde de carbone

$$\theta_O = \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}}$$

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}}$$

$$\theta'_{CO} = \frac{k'_{CO} p_{CO}}{1 + k'_{CO} p_{CO}} = \frac{[CO_{ads}']}{[s']_0}$$

[CO_{ads}'] est la concentration en CO_(ads) adsorbé sur les sites S'

[s']₀ est la concentration initiale en sites S'

$$v = C_1 [O_{ads}] [CO_{ads}] + C_2 [O_{ads}] [CO_{ads}']$$

$$v = C_1 [s]_0^2 \times \theta_O \times \theta_{CO} + C_2 [s]_0 [s']_0 \cdot \theta_O \cdot \theta'_{CO}$$

$$v = C'_1 \theta_O \theta_{CO} + C'_2 \theta_O \theta'_{CO} \quad [83]$$

$$v = \left(\frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}} \right)$$

$$\times \left(C'_1 \times \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + k_O p_{O_2}^{1/2} + k_{O^-} p_{O_2}^{1/2} [e^-] + k_{CO} p_{CO}} + C'_2 \times \frac{k'_{CO} p_{CO}}{1 + k'_{CO} p_{CO}} \right)$$

[84]

Il y a lieu d'envisager les cas limites de cette expression générale.

Les résultats de conductivité électrique ont conduit à admettre que, dans le cas de l'adsorption compétitive de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sur un même type de sites S, la fraction des sites recouverts par CO est voisine de l'unité d'où $k_{CO} p_{CO} \gg 1 + k_O p_{O_2}^{1/2}$ pour des pressions assez élevées de P_{CO} .

$$v = \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{k_{CO} p_{CO}} \left(C'_1 + C'_2 \frac{k_{CO} p_{CO}}{1 + k_{CO} p_{CO}} \right)$$

Il reste donc à examiner la nature de l'adsorption de CO sur les sites S'.

d₁ - Adsorption forte de CO sur les sites S'

$$k'_{CO} p_{CO} \gg 1$$

$$v = \frac{k_O p_{O_2}^{1/2}}{k_{CO} p_{CO}} \left(C'_1 + C'_2 \right) = C'' \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}} \quad [85]$$

Cette expression ne rend pas compte de l'ordre zéro par rapport à CO.

d₂ - Adsorption faible de CO sur les sites S'

$$v = \frac{k p_{O_2}^{1/2}}{k_{CO} p_{CO}} \left(C'_1 + C'_2 k'_{CO} p_{CO} \right)$$

$$v = C''_1 \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}} + C''_2 p_{O_2}^{1/2} \quad [86]$$

L'équation [86] rend compte de l'ordre 1/2 par rapport à l'oxygène et 0 par rapport à l'oxyde de carbone dans la mesure où $C''_2 \gg C''_1$. Cette condition implique que la réaction ait lieu de préférence entre $O_{(ads)}$ et l'oxyde de carbone adsorbé sur les sites S'.

Pour un mélange réactionnel à excès d'oxygène, p_{CO} tend vers zéro en fin de réaction alors que p_{O_2} a encore une valeur mesurable. Bien que C''_2 soit supérieur à C''_1 , $C''_1 \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}}$ peut alors devenir très important devant

$C''_2 p_{O_2}^{1/2}$ et la vitesse croît (figures 36, 37). Parallèlement la conductivité électrique diminue rapidement (équation [73], figures 36, 37).

e - Effet inhibiteur de l'oxyde de carbone

Dans le cas d'un mélange réactionnel à excès de CO, $C_1'' \cdot \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}}$

est toujours très inférieur à $C_2'' p_{O_2}^{1/2}$ puisqu'il est admis que $C_1'' \ll C_2''$ et que $p_{O_2}^{1/2}/p_{CO}$ ne peut prendre des valeurs élevées. La réaction a donc lieu essentiellement entre $O_{(ads)}$ et $CO_{(ads)}$ adsorbé par les sites S' .

$$v_{\text{réaction}} = C_2' \theta_0 \cdot \theta_{CO}'$$

La vitesse de désorption de $O_{(ads)}$ est égale à :

$$v_{\text{désorption}} = k_{-1} \theta_0^2$$

En fin de réaction θ_0 tend vers zéro alors que θ_{CO}' garde une valeur relativement élevée puisque la pression de l'oxyde de carbone qui est en excès varie peu.

$k_{-1} \theta_0^2$ décroît alors plus rapidement que $C_2' \theta_0 \theta_{CO}'$. La vitesse de désorption de l'espèce $O_{(ads)}$ peut donc dans ces conditions devenir inférieure à sa vitesse de réaction lorsque θ_0 est devenu suffisamment faible.

$$C_2' \theta_0 \theta_{CO}' \gg k_{-1} \theta_0^2$$

$$\frac{d\theta_0}{dt} = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_0 - \theta_{CO})^2 - C_2' \theta_0 \theta_{CO}'$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO} (1 - \theta_0 - \theta_{CO}) - k_{-2} \theta_{CO}$$

$$\text{d'où } \theta_0 = \frac{k_1 \times k_{-2}^2}{k_2 \times C_2'} \times \frac{p_{O_2}}{p_{CO}} \times \frac{\theta_{CO}^2}{\theta_{CO}'}$$

θ_{CO} étant encore voisin de 1

$$\theta_0 = \frac{k_1 \times k_{-2}^2}{k_2 \times C_2'} \times \frac{p_{O_2}}{p_{CO}} \times \frac{1}{\theta_{CO}'}$$

$$v_{\text{réaction}} = C_2' \theta_0 \theta_{CO}' = \frac{k_1}{k_{CO}} \times \frac{p_{O_2}}{p_{CO}} \quad [87]$$

Pour un mélange à excès de CO, lorsque la vitesse de la réaction est devenue supérieure à la vitesse de désorption de $O_{(ads)}$, l'équation [87] rend compte de l'effet inhibiteur de CO en excès (figure 49) puisque la vitesse

de la réaction est d'autant plus faible que l'excès de ce gaz est plus fort.

En résumé, deux types de sites de la surface de ZnO activé interviennent dans la réaction d'oxydation de CO. Le premier est responsable de la chimisorption compétitive de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, le deuxième au contraire ne peut adsorber que CO. C'est ce second type de sites qui intervient notamment dans l'interaction superficielle.

L'oxygène adsorbé existe sous deux formes différentes. La concentration de $O_{(ads)}^-$ est indépendante de la pression d'oxygène. Donc cette espèce ne participerait pas à la réaction. L'espèce active serait constituée par $O_{(ads)}$ dont la concentration est proportionnelle à $p_{O_2}^{1/2}$.

A l'état stationnaire la vitesse d'adsorption de l'oxygène sous la forme $O_{(ads)}$ est égale à :

$$\frac{d\theta_0}{dt} = k_1 p_{O_2} (1 - \theta_0 - \theta_0^- - \theta_{CO})^2 - k_{-1} \theta_0^2 - C'_2 \theta_0 \theta'_{CO} = 0$$

$C'_2 \theta_0 \theta'_{CO}$ représente la vitesse de réaction de $O_{(ads)}$ et $k_{-1} \theta_0^2$ sa vitesse de désorption.

Il a été montré que le terme $C'_2 \theta_0 \theta'_{CO}$ est généralement supérieur à $k_{-1} \theta_0^2$, mais dans le cas d'un mélange à excès de CO l'inverse peut se produire. L'effet inhibiteur de l'oxyde de carbone en excès peut ainsi être expliqué.

La chimisorption forte de CO sur le premier type de sites gêne l'adsorption de l'oxygène sous ses deux formes en équilibre $O_{(ads)}$ et $O_{(ads)}^-$. La concentration de ces deux espèces dépend donc de p_{CO} . La première participe à la réaction d'oxydation de CO tandis que la formation de la deuxième fait décroître la valeur de la conductivité électrique. Un parallélisme est donc observé entre les variations de σ et celles de la vitesse réactionnelle pour des mélanges réactionnels de compositions différentes (un excès d'oxygène entraîne une diminution de σ et une augmentation de v tandis qu'un excès de CO provoque un phénomène inverse).

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

=====

Le travail qui vient d'être exposé avait pour objet de préciser le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone catalysée par l'oxyde de zinc à 261° C, température suffisante pour permettre à la réaction de se produire à une vitesse raisonnable.

L'étude des variations de la conductivité électrique de ZnO, au cours de la réaction ou lors de la chimisorption par l'échantillon des gaz purs a permis de proposer un mécanisme réactionnel, tenant également compte des caractères cinétiques de la réaction.

L'oxyde de zinc pur est obtenu par décomposition à 110° C sous vide de l'hydroxyde de zinc. L'activation ultérieure vers 350° C sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) rend l'oxyde non stoechiométrique, avec un excès de zinc dont les atomes, probablement en position interstitielle, subissent l'ionisation qui libère des électrons dans la bande de conductivité.

Si la température maximale de chauffage sous vide ne dépasse pas 450° C, l'échantillon se comporte au cours du refroidissement comme un semi-conducteur de type n, et sa conductivité électrique diminue lorsque la température décroît.

Par contre, si le traitement thermique est effectué en atmosphère d'oxygène à des températures supérieures à 400° C, ZnO présente la conductivité de type n aux températures précédentes mais il est semiconducteur de type p à la température ambiante.

La chimisorption de l'oxygène à la température ambiante provoque la courbure des bandes du semi-conducteur au voisinage de la surface. Lorsque la limite supérieure de la bande de valence se rapproche suffisamment du niveau de Fermi, des électrons peuvent passer directement de la bande de valence sur les molécules d'oxygène. Les trous quasi libres ainsi formés contribuent alors à la conductivité de surface qui est de ce fait du type p.

L'action de l'oxygène sur un échantillon préalablement activé à 350° C sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) conduit à la formation de différentes espèces chimisorbées, les unes chargées négativement, les autres électriquement neutres. Au dessous de 300° C, l'oxygène ionisé, adsorbé réversiblement sur la surface

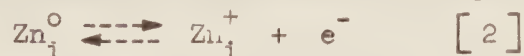
de l'oxyde de zinc, existe le plus probablement sous la forme $O_{(ads)}^-$, en équilibre avec l'espèce atomique $O_{(ads)}$



A $261^\circ C$, température de la réaction d'oxydation de CO, l'existence simultanée de $O_{(ads)}^-$ adsorbé irréversiblement doit être également prise en considération pour expliquer la période d'induction dans la réaction catalytique effectuée sur le ZnO préalablement traité par l'oxygène.

L'action de $CO_{(g)}$ sur un échantillon de ZnO préalablement activé sous vide à $350^\circ C$ conduit à l'adsorption de ce gaz sur des sites de la surface du solide constitués probablement par des atomes Zn_i^0 et par des ions Zn_i^+ .

Au dessous de $50^\circ C$ les quantités de CO adsorbées respectivement sur chacun de ces types de sites sont telles que l'équilibre [2]



n'est déplacé ni dans un sens ni dans l'autre.

Lorsque la température s'élève au dessus de $50^\circ C$, l'adsorption préférentielle de $CO_{(g)}$ sur les ions Zn_i^+ pourrait expliquer la faible augmentation de la conductivité électrique de l'échantillon provoquée par le déplacement de l'équilibre [2] vers la droite.

Enfin au dessus de $180^\circ C$ l'adsorption de $CO_{(g)}$ par les ions $O_{(ads)}^-$ du réseau pourrait constituer l'étape précédant la formation de $CO_{2(g)}$.

L'adsorption du gaz carbonique ne provoque aucune variation de la concentration en électrons de conductivité de l'échantillon. L'absence de caractère ionique de la liaison entre la molécule de CO_2 et la surface du solide est alors évidente bien que ce gaz soit un accepteur d'électrons comme l'oxygène.

Cependant le CO_2 se fixe sur les mêmes sites que l'oxygène lors de l'adsorption simultanée de ces deux gaz dont le déplacement mutuel provoque une augmentation ou une diminution de la conductivité électrique suivant le sens dans lequel il s'effectue.

Deux sites de la surface interviennent dans l'adsorption de CO_2 et de O_2 :



L'activité de l'oxyde de zinc dans la réaction d'oxydation de CO à $261^\circ C$ dépend en grande partie du traitement préalable subi par le catalyseur.

Un traitement activant sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) à 350°C , ou en atmosphère de CO à 261°C , confère à ZnO une activité catalytique initiale bien supérieure à celle enregistrée après un traitement par l'oxygène à 261°C .

Dans le premier cas, l'écart à la stoechiométrie est initialement important. Il est très faible, au contraire, dans le deuxième, mais l'action réductrice de CO du mélange réactionnel rend finalement possible l'activation par le départ d'ions $\text{O}^{\bar{}}$ du réseau. La concentration en défauts interstitiels Zn_i^{O} , $\text{Zn}^{\bar{}}$ ou en lacunes $\square$, $\square$ augmente alors au cours de la réaction qui s'accélère.

La création dans le réseau de ZnO des défauts précédents, susceptibles de devenir des sites actifs, est donc un facteur favorable à la réaction.

Si le traitement préalable par l'oxygène, durant l'activation du catalyseur, est défavorable à l'activité catalytique, la présence d'un excès de ce gaz dans le mélange réactionnel provoque au contraire une augmentation de la vitesse.

Seuls les ions $\text{O}^{\bar{}}$ formés au cours du traitement oxydant préalable du catalyseur pourraient agir comme poison vis-à-vis de la réaction, ce qui prêterait d'expliquer la période d'induction observée dans ce cas. Mais les ions $\text{O}^{\bar{}}$ anioniques en catalyse ne semblent plus prendre naissance sous l'influence de l'oxygène du mélange réactionnel.

L'étude cinétique de la réaction en présence d'un mélange stoechiométrique indique que la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène et est indépendante de la pression de CO. L'ordre global de la réaction au cours du temps (1/2) est égal à l'ordre global initial, ce qui tend à montrer que le CO_2 formé ne joue aucun rôle inhibiteur.

Ces résultats cinétiques pourraient en première analyse être facilement expliqués en supposant que O_2 s'adsorbe faiblement, et CO fortement, sur deux types de sites différents. Cependant, dans l'interprétation des résultats de conductivité électrique, il est nécessaire d'envisager la concurrence d'adsorption des deux réactifs sur les mêmes sites.

Cette constatation, que les résultats cinétiques ne laissaient pas prévoir, a conduit à une interprétation plus complète du mécanisme réactionnel.

Deux types de sites de la surface de ZnO activé interviennent dans la réaction d'oxydation de CO. Le premier est responsable de la chimisorption compétitive de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, le deuxième au contraire ne peut adsorber que CO. C'est ce second type de sites qui intervient notamment dans l'interaction superficielle.

Ce mécanisme réactionnel rend compte de l'effet inhibiteur de l'oxyde de carbone, et de l'augmentation de la vitesse de la réaction lorsque le mélange réactionnel comporte un excès d'oxygène. Ce gaz peut s'adsorber sous deux formes en équilibre, l'une électriquement neutre, l'autre chargée négativement.



Seule la première est active dans la réaction, alors que la seconde est responsable des variations de la conductivité électrique.

Il résulte de l'équilibre [30] et des rôles différents joués par ces deux espèces, que les variations de la vitesse de la réaction et de la conductivité électrique σ ne sont pas indépendantes. En particulier, dans le cas d'un mélange réactionnel comportant un excès d'oxygène, la diminution rapide de σ en fin de réaction, lorsque le rapport p_{O_2}/p_{CO} s'accroît, est liée à une augmentation de la vitesse de la réaction catalytique.

Il importe de souligner que la conductivité électrique est proportionnelle à $p_{O_2}^{1/2}$ bien que θ_{O^-} (recouvrement en O^-_{ads}) soit constant. La vitesse de la réaction est proportionnelle à $p_{O_2}^{1/2}$ dont dépend le recouvrement en $O_{(ads)}$, θ_O , ce qui tend à montrer que c'est bien l'espèce $O_{(ads)}$ qui est active en catalyse et non pas l'espèce $O^-_{(ads)}$.

Les mesures de la conductivité électrique de ZnO effectuées au cours de la chimisorption des gaz purs, O_2 , CO et CO_2 et au cours de la réaction catalytique de CO à 261° C ont aussi permis de préciser le mécanisme réactionnel en apportant des informations que les résultats cinétiques seuls étaient incapables de fournir.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc. 1921, 17, 617
- (2) H.S. TAYLOR, Zeit. f. Eleckt. 1929, 35, 542
- (3) H.S. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. 1925, 108A, 105
- (4) H.S. TAYLOR, J.A.C.S. 1931, 53, 578
- (5) H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 2175
- (6) G.M. SCHWAB et J. BLOCK, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1954, 1, 42
- (7) G. PARRAVANO, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1194
- (8) E.H. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 971
- (9) I.V. KRYLOVA, M.N. DANCEVKAJA et N.I. KOBOSEV, Zurnal. Fiziceskoj Khimii 1955, 9, 1684
- (10) P. ACHALME, C.R. Acad. Sci. 1912, 154, 352
- (11) J.E. NYROP, J. Phys. Chem. 1935, 39, 643
- (12) C. WAGNER et K. HAUFFE, Z. Electrochem. 1938, 44, 172
- (13) D.A. DOWDEN, J. Chem. Soc. 1950, p. 242
- (14) Th. WOLKENSTEIN, Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs. Masson et Cie Paris 1961
- (15) L.F. HECKELSBURG, A. CLARCK et G.C. BAILEY, J. Phys. Chem. 1956, 60, 559
- (16) N.P. KEIER, S.Z. ROGINSKY et I.S. SOZONOVA, C.R. Acad. Sci. URSS 1956, 106, 859
- (17) N.P. KEIER et G.I. CHIZHIKOVA, Proc. Acad. Sci. USSR, 1958, 120, 1
- (18) G.K. BORESKOV et K.I. MATVEIEV, Problèmes de cinétique et de catalyse 1955, 8, 165
- (19) F.S. STONE, Adv. in Catalysis, 1962, 13, 1
- (20) B.M. ARGHIROPOULOS, Thèse Lyon 1962
B.M. ARGHIROPOULOS et S.J. TEICHNER, J. Catalysis, 1964, 3
- (21) S.R. MORRISON, Adv. in Catalysis 1955, VII, 260
- (22) J. AIGUEPERSE et S.J. TEICHNER, Annales de Chimie 1962, 7, 13
J. Catalysis, 1963, 2, 359
- (23) A. CIMINO, E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA, J. of Catalysis, 1963, 2, 315
- (24) E.E. HAHN, J. Appl. Phys. 1951, 22, 855
- (25) A.R. HUTSON, Bull. Am. Phys. Soc. 1957, 1, 56
- (26) J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD, Catalysis 1960, VII, 347
- (27) T.J. GRAY, J. of Am. Ceramic Society, 1954, 11, 534
- (28) J.F. WOODMAN et H.S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1393

- (29) E. MOLINARI, G. PARAVANO, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 5233
- (30) D.J.M. BEVAN et J.S. ANDERSON, Discussions Faraday Soc. 1950, 8, 238
- (31) G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STÖCKMANN, Solid State Phys. 1959, 8 191
- (32) J.P. ROBERTS, J. HUTCHINGS et C. WHEELER, Trans. Brit. Ceram. Soc. 1956, 55, 75
- (33) T.I. BARRY et F.S. STONE, Proc. Roy. Soc. (London) 1960, A355, 124
- (34) E.R.S. WINTER "Chemisorption" edited by W.E. GARNER Butterworths scientific publications, London, 1957, p 189
- (35) K. HAUFFE, Adv. in catalysis, 66, 99
- (37) E.R.S. WINTER, Adv. in catalysis, 1958, X, 196
- (38) W. DOERFFLER et K. HAUFFE, J. of catalysis, 1964, 3, 156
- (39) A. M. PEERS, J. Phys. chem., 1963, 10, 67
- (40) H.J. KRUSEMEYER et S.J. THOMAS, Phys. chem. solids, 1958, 4, 78
- (41) W.E. GARNER et J. MAGGS, Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 1744
- (42) R.L. BURWELL et H.S. TAYLOR, J. Am. chem. soc., 1937, 59, 697
- (43) Y. KUBOKAWA et O. TOYAMA, Bull. chem. soc. Japan, 1962, 10, 1407
- (44) Y.H. TAYLOR et C.H. AMBERG, Canad. J. chem., 1961, 39, 535
- (45) N.P. KEIER et G.I. TCHIJIKOWA, C.R. ACAD. SCI. URSS, 1958, 120, 830
- (46) E.H. ENIKEEV, Problèmes de cinétique et de catalyse, 1960, 10, 88
- (47) T.S. NAGARJUNAN, M.V.C. SASTRI, J.C. KURIACOSE, Proc. Natl. Inot. Sci. India, 1961, 27, 496
- (48) Y. KUBOKAWA, Bull. chem. soc. Japan, 1960, 33, 555
- (49) W.E. GARNER, Disc. Faraday. Soc., 1950, 8, 211
- (50) J.H. TAYLOR et G.H. AMBERG, canad. J. chem. 1961, 39, 535
- (51) S. MATSUSHITA et T. NAKATA, J. chem. phys., 1962, 36, 665
- (52) T. KWAN, T. KINUYAMA et Y. FUJITA, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido. Univ. 1953, 3, 31
- (53) W.E. GARNER et E.J. VEAL, J. chem. soc., 1935, 1487
- (54) P.M.G. HART et F. SEBBA, Trans. Faraday. Soc., 1960, 56, 551
- (55) M.J.D. Low et H.A. TAYLOR, J. Phys. chem., 1959, 63, 1317
- (56) Y. KUBOKAWA, Bull. chem. soc. Japan, 1960, 33, 739
- (57) Y. KUBOKAWA, Bull. chem. soc. Japan, 1960, 33, 743
- (58) H.J. ALLSOPP et J.P. ROBERTS, Nature, Lond., 1957, 180, 603
- (59) D.G. THOMAS, J. Phys. chem. solids, 1957, 3, 229
- (60) H.J. ALLSOPP et J.P. ROBERTS, Trans. farad. soc., 1959, 55, 1386
- (61) F. ROMERO-ROSSI et F.S. STONE, Actes du deuxième congrès de catalyse, Ed. Technip, Paris, 1960, p. 1481

- (62) T.S. NAGARJUNAN et J.G. CALVERT, *J. of Phys. Chem.*, 1964, 68, 17
- (63) V.J. LEE et D.R. MASON Communication au Troisième Congrès de Catalyse (Amsterdam 1964)
- (64) M. PRETTRE, Réactions en chaines, II, Hermann Ed, Paris, 1936, p 14
- (65) N.N. SEMENOFF, chemical kinetics and chain reactions, p 264, clarendon Press, Oxford 1935
- (66) T. TAKAISHI, *Zs Naturforschung*, 11 a, 297, 1956
- (67) J.E. GERMAIN, Catalyse hétérogène, Dunod, Paris, 1959
- (68) M. KATZ, *Advances in catalysis*, vol. 5, p 177, New York, Academic Press 1953
- (69) SCHWAB et BLOCK, *J. Chim. Phys.*, 51, 664, 1954
- (70) N. KEIER et G.I. CHIZHIKOVA, *Problemy kinetiki i kataliza*, Akad Nauk SSSR, 10, 77, 1960
- (71) I. MATSUURA, Y. KUBOKAWA, O. TOYAMA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 997, 1960
- (72) R. RANC, Thèse Lyon 1963
- (73) W. DOERFFLER et K. HAUFFE, *J. of Catalysis*, 3, 171, 1964
- (74) K.J. LAIDLER, *catalysis vol. 1*, p; 75

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS DE L'EFFET HALL A
L'ETUDE DES SEMI-CONDUCTEURS

Vu :

Les membres du Jury

MM. M. PRETTE
S. TEICHNER
Ch. EYRAUD

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le Octobre 1964

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

